



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 2月 8日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-032533

[ST.10/C]:

[JP2001-032533]

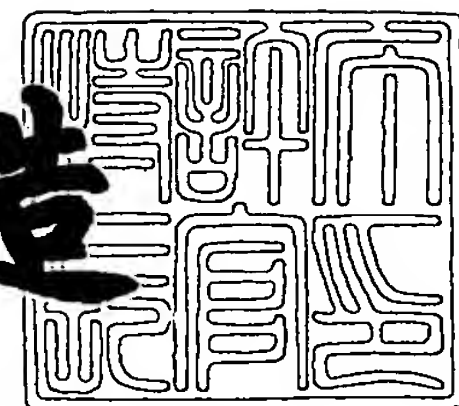
出 願 人  
Applicant(s):

株式会社日本自動車部品総合研究所  
株式会社デンソー

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3117118

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1796

【提出日】 平成13年 2月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 27/146

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 水谷 圭吾

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 今村 弘男

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 牧野 太輔

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 田中 章夫

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【代表者】 小林 久徳

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代表者】 岡部 弘

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105130

【包括委任状番号】 9105118

【プールの可否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスセンサ素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 所定の拡散抵抗の下に被測定ガスが導入される内部空間と、酸素イオン導電性の固体電解質体と、一方の電極が上記内部空間に面するように上記固体電解質体の表面に設けられた一对の電極を有し、上記一对の電極への通電により上記内部空間に酸素を導入または排出して上記内部空間内の酸素濃度を調整する酸素ポンプセルと、

酸素イオン導電性の固体電解質体と、一方の電極が上記内部空間に面するように上記固体電解質体の表面に設けられた一对の電極を有し、上記内部空間内の酸素濃度を検出する酸素モニタセルと、

酸素イオン導電性の固体電解質体と、一方の電極が上記内部空間に面するように上記固体電解質体の表面に設けられた一对の電極を有し、上記内部空間に導入される被測定ガス中の特定ガス成分濃度を検出するセンサセルを備え、

上記内部空間内において、上記酸素モニタセルと上記センサセルとを、ガス流れの方向に対して同等位置に略対称に配置したことを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項 2】 所定の酸素濃度ガスが導入される基準ガス空間を設けて、上記酸素モニタセルの他方の電極が上記基準ガス空間に面するように配し、

上記酸素モニタセルの一对の電極間に所定の電圧を印加した時に、上記酸素モニタセルの一对の電極間に流れる電流値により、上記内部空間内の酸素濃度を検出する請求項 1 記載のガスセンサ素子。

【請求項 3】 上記酸素モニタセルの一对の電極間に流れる電流値が所定の一定値となるように、上記酸素ポンプセルの一对の電極間の印加電圧を調整し、上記内部空間内の酸素濃度を制御する請求項 2 記載のガスセンサ素子。

【請求項 4】 所定の酸素濃度ガスが導入される基準ガス空間を設けて、上記酸素モニタセルの他方の電極が上記基準ガス空間に面するように配し、

上記酸素モニタセルの一对の電極間に生じる起電力によって、上記内部空間内の酸素濃度を検出する請求項 1 記載のガスセンサ素子。

【請求項 5】 上記酸素モニタセルの一对の電極間に生じる起電力が所定の一定値となるように、上記酸素ポンプセルの一对の電極間の印加電圧を調整し、上記内部空間内の酸素濃度を制御する請求項 4 記載のガスセンサ素子。

【請求項 6】 上記センサセルの一对の電極間に所定の電圧を印加した時に、上記センサセルの一对の電極間に流れる電流値により、上記被測定ガス中の特定ガス成分濃度を検出する請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のガスセンサ素子。

【請求項 7】 上記酸素モニタセルの一对の電極間と、上記センサセルの一对の電極間にそれぞれ所定の電圧を印加し、上記酸素モニタセルの一对の電極間に流れる電流値と、上記センサセルの一对の電極間に流れる電流値との差により、上記被測定ガス中の特定ガス成分濃度を検出する請求項 1 記載のガスセンサ素子。

【請求項 8】 上記内部空間内を複数に区画して所定の拡散抵抗手段を介して連通させ、その一方に上記酸素ポンプセルを、他方に上記酸素モニタセルおよび上記センサセルを配置した請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のガスセンサ素子。

【請求項 9】 上記内部空間内において、上記酸素モニタセルと上記センサセルの間に隔壁を設けた請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のガスセンサ素子。

【請求項 10】 上記酸素ポンプセルおよび上記酸素モニタセルの上記内部空間に面する上記一方の電極が Pt と Au を金属主成分とするサーメットからなり、上記センサセルの上記内部空間に面する上記一方の電極が Pt に対して Rh または Pd が少なくとも 1 種含有されている金属合金を主成分とするサーメットからなるとともに、被測定ガス中の上記特定ガス成分が窒素酸化物である請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のガスセンサ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車用内燃機関の排気系等を使用され、被測定ガス中の特定ガス成分濃度、特に、窒素酸化物等のガス成分の検知に適したガスセンサ素子に関する

るものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

自動車用内燃機関等から排出される排ガスに起因する大気汚染は、現代社会において解決すべき重要な課題であり、排ガス中の公害物質に対する浄化基準法規が年々厳しくなっている。このような背景から、排ガス中の公害物質を精度よく検出可能なガスセンサ素子が求められている。排ガス中の公害物質、例えば窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 濃度を直接検出するガスセンサ素子を用い、検出結果をモニタして、エンジン燃焼制御システム、触媒システム等にフィードバックすれば、より効率よく排ガス浄化を行うことが可能になると考えられる。

【 0 0 0 3 】

ここで、図 1 4 に従来のガスセンサ素子の一例を示す。図中、2 は酸素イオン導電性固体電解質 5 と一対の電極 2 a、2 b からなる酸素ポンプセル 2 で、下部電極 2 a が対面する第 1 内部空間 7 a 内にある酸素を素子外部へポンピングまたは第 1 内部空間 7 a 内へ素子外部から酸素をポンピングする。第 1 内部空間 7 a には、酸素イオン導電性固体電解質 6 と一対の電極 3 a、3 b からなる酸素モニタセル 3 の上部電極 3 a が面しており、酸素モニタセル 3 により検出される第 1 内部空間 7 a の酸素濃度が一定になるように、酸素ポンプセル 2 がフィードバック制御される。

【 0 0 0 4 】

第 1 内部空間 7 a と連通する第 2 内部空間 7 b には、酸素イオン導電性固体電解質 6 と一対の電極 4 a、4 b からなるセンサセル 4 の上部電極 4 a が面しており、センサセル 4 は  $\text{NO}_x$  を還元分解することにより生成される酸素イオンを測定することで  $\text{NO}_x$  濃度を測定する構成となっている。つまり、上述したように第 1 内部空間 7 a の酸素濃度は一定に制御されているので、これと連通する第 2 内部空間 7 b 内の酸素濃度も一定となり、センサセル 4 を移動する酸素イオンの量、すなわちセンサセルにおける酸素イオン電流の大きさが  $\text{NO}_x$  濃度に対応する。これにより、排ガス中の酸素濃度の増減にかかわらず、 $\text{NO}_x$  濃度の測定が可能となる。



## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来構造のガスセンサ素子には、次のような問題があった。従来の構造では、第1内部空間7aと第2内部空間7bからなる内部空間7内のガス流れに対して、センサセル4の上流側に酸素モニタセル3が配置されている。そのため、内部空間7内の酸素濃度分布により、酸素モニタセル3の電極3a近傍の酸素濃度とセンサセル4の電極4a近傍の酸素濃度が若干異なる。従って、酸素モニタセル3で検出した酸素濃度を一定に制御しても、センサセル4では酸素濃度が変動し、結果として、センサセル4の出力が被測定ガス中の酸素濃度の影響を受けることになる。図15は、上記図14の構成のガスセンサ素子によるNO濃度の検出特性を示すもので、被測定ガス中の酸素濃度が増減することによってセンサセル電流値が変化しており、検被測定ガス中のNO濃度を検出する際に、無視できない誤差を生じることが判明した。

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、かかる従来のガスセンサ素子における問題点に鑑みてなされたもので、被測定ガス中の酸素濃度の影響を受けずに、NO濃度等の特定ガス成分濃度を、正確に検出することのできるガスセンサ素子を提供しようとするものである。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1のガスセンサは、所定の拡散抵抗の下に被測定ガスが導入される内部空間と、

酸素イオン導電性の固体電解質体と、一方の電極が上記内部空間に面するように上記固体電解質体の表面に設けられた一対の電極を有し、上記一対の電極への通電により上記内部空間に酸素を導入または排出して上記内部空間内の酸素濃度を調整する酸素ポンプセルと、

酸素イオン導電性の固体電解質体と、一方の電極が上記内部空間に面するように上記固体電解質体の表面に設けられた一対の電極を有し、上記内部空間内の酸素濃度を検出する酸素モニタセルと、

酸素イオン導電性の固体電解質体と、一方の電極が上記内部空間に面するように上記固体電解質体の表面に設けられた一対の電極を有し、上記内部空間に導入される被測定ガス中の特定ガス成分濃度を検出するセンサセルを備え、

上記内部空間内において、上記酸素モニタセルと上記センサセルとを、ガス流れの方向に対して同等位置に略対称に配置したことを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

上記構成では、上記酸素モニタセルの検出結果を基に、上記酸素ポンプセルで上記内部空間内の酸素濃度を所定値に調整することができる。ここで、上記酸素モニタセルは、上記センサセルと同等位置に略対称に配置されるので、上記内部空間内に酸素分布が生じても、上記酸素モニタセルで検出される酸素濃度は、上記センサセル上における酸素濃度をほぼ正確に反映する。よって、上記内部空間内の酸素濃度の影響を受けずに、特定ガス成分濃度を検出することができ、素子性能が大きく向上する。

【 0 0 0 9 】

請求項 2 のガスセンサは、所定の酸素濃度ガスが導入される基準ガス空間を有し、上記酸素モニタセルの他方の電極は上記基準ガス空間に面するように配してある。この時、上記酸素モニタセルの一対の電極間に所定の電圧を印加すると、上記酸素モニタセルの一対の電極間には、上記内部空間内の酸素濃度に依存した電流が流れる。よって、この電流値により、上記内部空間内の酸素濃度を検出することができる。

【 0 0 1 0 】

この時、請求項 3 のように、上記酸素モニタセルの一対の電極間に流れる電流値が所定の一定値となるように、上記酸素ポンプセルの一対の電極間の印加電圧を調整すれば、上記内部空間内の酸素濃度を所定値に制御することが容易にできる。

【 0 0 1 1 】

あるいは、請求項 4 のガスセンサのように、所定の酸素濃度ガスが導入される基準ガス空間を設けて、上記酸素モニタセルの他方の電極が上記基準ガス空間に面するように配した構成において、上記酸素モニタセルの一対の電極間に生じる



起電力によって、上記内部空間内の酸素濃度を検出することもできる。

【 0 0 1 2 】

この場合には、請求項 5 のように、上記酸素モニタセルの一对の電極間に生じる起電力が所定の一定値となるように、上記酸素ポンプセルの一对の電極間の印加電圧を調整し、上記内部空間内の酸素濃度を制御することで、同様の効果が得られる。

【 0 0 1 3 】

請求項 6 のガスセンサは、上記センサセルの一对の電極間に所定の電圧を印加した時に、上記センサセルの一对の電極間に流れる電流値により、上記被測定ガス中の特定ガス成分濃度を検出する。上記センサセルの上記一方の電極を上記特定ガス成分に感度を有するものとし、上記酸素モニタセルと上記酸素ポンプセルを用いて上記内部空間内の酸素濃度を一定に制御すれば、上記センサセルの一对の電極間に流れる電流値は、上記特定ガス成分に依存して変化する。よって、この電流値から上記特定ガス成分濃度を検出することができる。

【 0 0 1 4 】

請求項 7 のガスセンサは、上記酸素モニタセルの一对の電極間と、上記センサセルの一对の電極間にそれぞれ所定の電圧を印加し、上記酸素モニタセルの一对の電極間に流れる電流値と、上記センサセルの一对の電極間に流れる電流値との差により、上記被測定ガス中の特定ガス成分濃度を検出する。

【 0 0 1 5 】

上記内部空間内において、上記酸素モニタセルと上記センサセルは同等位置に略対称に配置されるので、それぞれの電極近傍の酸素濃度はほぼ等しい。よって、上記酸素モニタセルの上記一方の電極を上記特定ガス成分に感度を有さないものとし、上記センサセルの上記一方の電極を上記特定ガス成分に感度を有するものとするれば、これらセルに流れる電流値の差は、上記特定ガス成分に依存して変化する。よって、この電流値から上記特定ガス成分濃度を検出することができる。

【 0 0 1 6 】

請求項 8 のガスセンサのように、上記内部空間内を複数に区画して所定の拡散

抵抗手段を介して連通させ、その一方に上記酸素ポンプセルを、他方に上記酸素モニタセルおよび上記センサセルを配置すると、上記酸素モニタセルおよび上記センサセル近傍の酸素濃度の変動を小さくすることができ、好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

請求項 9 のガスセンサは、上記内部空間内において、上記酸素モニタセルと上記センサセルの間に隔壁を設ける。このようにすると、電極中の金属成分が飛散して他方の電極に付着したり、上記酸素モニタセルと上記センサセルの干渉を防止できる。

## 【 0 0 1 8 】

請求項 1 0 のガスセンサは、上記酸素ポンプセルおよび上記酸素モニタセルの上記内部空間に面する上記一方の電極が P t と A u を金属主成分とするサーメットからなり、上記センサセルの上記内部空間に面する上記一方の電極が P t に対して R h または P d が少なくとも 1 種含有されている金属合金を主成分とするサーメットからなるとともに、被測定ガス中の上記特定ガス成分を窒素酸化物とする。

## 【 0 0 1 9 】

上記特定ガス成分が窒素酸化物である時、上記センサセルの上記内部空間の上記一方の電極には、P t と検出対象ガスに対して感度の高い R h または P d を金属主成分とする多孔質電極が好適に用いられる。また、上記酸素ポンプセルには、P t と検出対象ガスに対して感度の低い A u を金属主成分とする多孔質電極が好適である。

## 【 0 0 2 0 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の第 1 の実施の形態について図面を基に説明する。図 1 ( a ) 、 2 は各々、本発明のガスセンサ素子 1 の先端部の模式的断面図および分解展開図、図 1 ( b ) は図 1 ( a ) の A - A 線断面図である。本発明のガスセンサ素子 1 は、例えば、内燃機関の排気通路中に配置されて、被測定ガスである排気ガス中の特定ガス成分、例えば N O x 濃度を検出するために用いられる。測定する際には、通常、ガスセンサ素子 1 全体を図略の筒状ケース内に収容し、図示の先端部

が被測定ガス存在空間である排気通路に突出し、後端部が基準酸素濃度ガスである大気に露出するように配設する。

#### 【 0 0 2 1 】

図 1 ( a ) 、 ( b ) において、ガスセンサ素子 1 は、酸素ポンプセル 2 を構成するためのシート状の固体電解質体 5 と、酸素モニタセル 3 、センサセル 4 を構成するためのシート状の固体電解質体 6 と、内部空間 7 を形成するためのシート状のスペーサ 1 8 と、基準ガス空間 8 を形成するためのシート状のスペーサ 1 9 と、これらを加熱するためのヒータ 1 6 とが、順次積層されて構成される。

#### 【 0 0 2 2 】

内部空間 7 は、ガスセンサ素子 1 の先端部が配置される被測定ガス存在空間より被測定ガスが導入される室であり、図 2 に示すように、固体電解質体 5 、 6 間に位置するスペーサ 1 8 に設けた抜き穴 1 8 a 、 1 8 b にて形成される。これら抜き穴 1 8 a と抜き穴 1 8 b とは絞り部 1 8 c によって連結されており、内部空間 7 は、この絞り部 1 8 c を境として、ガスセンサ素子 1 の先端側 ( 図 1 ( a ) 、図 2 の左側 ) から順に、抜き穴 1 8 a からなる第 1 内部空間 7 a 、抜き穴 1 8 b からなる第 2 内部空間 7 b に区画されている。

#### 【 0 0 2 3 】

第 1 内部空間 7 a は、固体電解質体 5 の先端近傍を貫通する拡散抵抗手段としてのピンホール 1 1 を介して、被測定ガス存在空間と連通している。このピンホール 1 1 の大きさは、これを通過して第 1 内部空間 7 a および第 2 内部空間 7 b に導入される被測定ガスの拡散速度が所定の速度となるように、適宜設定される。

#### 【 0 0 2 4 】

また、固体電解質体 5 には、被測定ガス存在空間側から、ピンホール 1 1 および酸素ポンプセル 2 の電極 2 b を被覆するように多孔質アルミナ等よりなる多孔質保護層 1 2 が形成しており、電極 2 b と内部空間 7 内に位置する電極 2 a 、 3 a 、 4 a の被毒や、ピンホール 1 1 の目詰まりを防止している。なお、拡散抵抗手段としては、ピンホール 1 1 の他、通気可能な多孔質体をピンホール 1 1 の形成位置に設けたものでもよい。

## 【 0 0 2 5 】

基準ガス空間 8 は、一定の酸素濃度をもつ基準酸素濃度ガスとしての大気が導入される室で、固体電解質体 6 の下方に積層したスペーサ 1 9 に設けた抜き穴 1 9 a (図 2) にて形成される。この抜き穴 1 9 a は、ガスセンサ素子 1 の長手方向に延びる溝状の通路部 1 9 b を介して大気が存在する外部空間に連通し、該通路部 1 9 b を通して基準ガス空間 8 に大気が導入される。なお、基準ガス空間 8 、内部空間 7 を構成するスペーサ 1 8 、1 9 はアルミナ等の絶縁材料よりなる。また、酸素ポンプセル 2 、酸素モニタセル 3 、センサセル 4 を構成するための固体電解質体 5 、6 は、ジルコニアやセリア等の酸素イオン導電性を有する固体電解質からなる。

## 【 0 0 2 6 】

酸素ポンプセル 2 は、内部空間 7 内に酸素を導入または内部空間 7 から酸素を排出して内部空間 7 内の酸素濃度を調整するもので、固体電解質体 5 と、固体電解質体 5 を挟むように対向配置された一对の電極 2 a 、2 b とからなる。一对の電極 2 a 、2 b のうち、一方の電極 2 a は、内部空間 7 のガス流れの上流側に位置する第 1 内部空間 7 a に面するように、固体電解質体 5 の下面に接して設けられ、他方の電極 2 b は、被測定ガス存在空間に面するように固体電解質体 5 の上面に接して設けられている。

## 【 0 0 2 7 】

酸素モニタセル 3 は、内部空間 7 内の酸素濃度を検出するためのもので、固体電解質体 6 と、固体電解質体 6 を挟むように対向配置された一对の電極 3 a 、3 b とからなる。一对の電極 3 a 、3 b のうち、一方の電極 3 a は、第 2 内部空間 7 b に面するように、固体電解質体 6 の上面に接して設けられ、他方の電極 3 b は、基準ガス空間 8 に面するように固体電解質体 6 の下面に接して設けられている。

## 【 0 0 2 8 】

センサセル 4 は、被測定ガス中の特定ガス、例えば、 $\text{NO}_x$  濃度を検出するためのもので、固体電解質体 6 と、固体電解質体 6 を挟むように対向配置された一对の電極 4 a 、4 b とからなる。一对の電極 4 a 、4 b のうち、一方の電極 4 a



は、内部空間 7 のガス流れの下流側に位置する第 2 内部空間 7 b に面するように、固体電解質体 6 の上面に接して設けられ、他方の電極 4 b は、基準ガス空間 8 に面するように固体電解質体 6 の下面に接して設けられている。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の特徴は、酸素モニタセル 3 とセンサセル 4 を、内部空間 7 のガス流れの方向に対して同等位置に略対称になるように配置したことにある。具体的には、図 1 (b)、図 2 に示すように、第 2 内部空間 7 b において、酸素モニタセル 3 の電極 3 a とセンサセル 4 の電極 4 a を素子の幅方向に並列させて配置して、内部空間 7 内の酸素濃度分布によらず、酸素モニタセル 3 の電極 3 a 上での酸素濃度と、センサセル 4 の電極 4 a 上での酸素濃度が同じになるようにする。これは、内部空間 7 内の酸素濃度分布が、被測定ガスの導入経路に沿った方向、ここでは素子の長手方向で生じやすく、幅方向では生じにくいことによる。

## 【 0 0 3 0 】

ここで、第 1 内部空間 7 a または第 2 内部空間 7 b に面する酸素ポンプセル 2 の電極 2 a と酸素モニタセル 3 の電極 3 a には、被測定ガス中の特定ガス成分である  $\text{NO}_x$  の分解を抑制するために、 $\text{NO}_x$  の分解活性の低い電極を用いるとよい。具体的には、主成分として Pt と Au を含有する多孔質サーメット電極が好適に使用され、この際、金属成分中の Au の含有量は、1 ～ 10 重量％程度とするのがよい。また、第 2 内部空間 7 b に面するセンサセル 4 の電極 4 a には、被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  を分解するために、 $\text{NO}_x$  の分解活性の高い電極を用いるとよい。具体的には、主成分として Pt と Rh を含有する多孔質サーメット電極が好適に使用される。この際、金属成分中の Rh の含有量は、1 ～ 50 重量％程度とするのがよい。酸素ポンプセル 2 の電極 2 b、酸素モニタセル 3 の電極 3 b、センサセル 4 の電極 4 b には、例えば、Pt 多孔質サーメット電極が好適に使用される。なお、多孔質サーメット電極は、金属成分とジルコニア、アルミナ等のセラミックスをペースト化し、焼成することにより得られる。

## 【 0 0 3 1 】

また、図 2 に示すように、これらセル 2、3、4 の各電極 2 a、2 b、3 a、3 b、4 a、4 b には、各電極から電気信号を取り出すためのリード 2 c、2 d

、3 c、3 d、4 c、4 d が一体に形成されている。ここで、固体電解質体 5、6 の上下表面には、電極 2 a、2 b、3 a、3 b、4 a、4 b の形成部位以外、特にリード 2 c、2 d、3 c、3 d、4 c、4 d 形成部位において、固体電解質体 5、6 とリード 2 c、2 d、3 c、3 d、4 c、4 d の間に介在するようにアルミナ等の絶縁層（図略）を形成しておくことが好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

ヒータ 1 6 は、アルミナ等の絶縁材料からなるヒータシート 1 3 の上面に、通電により発熱するヒータ電極 1 4 をパターンニング形成し、このヒータ電極 1 4 の上面（スペーサ 1 9 側の面）に、絶縁のためのアルミナ層 1 5 を形成してなる。ヒータ電極 1 4 は、通常、Pt とアルミナ等のセラミックスとのサーメット電極にて形成される。このヒータ 1 6 は、ヒータ電極 1 4 を外部からの給電により発熱させ、上記各セル 2、3、4 を活性化温度まで加熱するものである。

## 【 0 0 3 3 】

また、図 2 に示すように、ヒータ電極 1 4 と各セル 2、3、4 の電極 2 a、2 b、3 a、3 b、4 a、4 b は、それぞれ、上記リード 2 c、2 d、3 c、3 d、4 c、4 d と、固体電解質体 5、6、スペーサ 1 8、1 9、アルミナ層 1 5 およびヒータシート 1 3 に形成されたスルーホール S H を通して、センサ基部の端子（パッド電極）P まで接続されている。そして、この端子 P には、図示を略すコネクタを介して圧着やろう付け等によりリード線が接続され、外部回路と各セル 2、3、4 およびヒータ 1 6 との信号のやり取りが可能となっている。

## 【 0 0 3 4 】

なお、固体電解質体 5、6、スペーサ 1 8、1 9、アルミナ層 1 5 およびヒータシート 1 3 は、ドクダブレード法や押出成形法等により、シート形状に成形することができる。また、ヒータ電極 1 4 と上記各電極 2 a、2 b、3 a、3 b、4 a、4 b、リード 2 c、2 d、3 c、3 d、4 c、4 d および端子 P は、スクリーン印刷等により各シートに形成することができる。そして、これら電極 2 a、2 b、3 a、3 b、4 a、4 b、リード 2 c、2 d、3 c、3 d、4 c、4 d および端子 P 等を形成した各シートは順に積層して焼成することにより、一体化される。



## 【 0 0 3 5 】

次に、上記構成のガスセンサ素子 1 の動作原理を説明する。図 1 ( a )、( b ) において、被測定ガスである排気ガスは、多孔質保護層 1 2、ピンホール 1 1 を通過して第 1 内部空間 7 a に導入される。導入されるガス量は、多孔質保護層 1 2、ピンホール 1 1 の拡散抵抗により決定される。さらに、導入されたガスは、絞り部 1 8 c を介して第 1 内部空間 7 a と連通する第 2 内部空間 7 b に導入される。

## 【 0 0 3 6 】

酸素ポンプセル 2 の一対の電極 2 a、2 b に、被測定ガス存在空間側の電極 2 b が + 極となるように電圧を印加すると、第 1 内部空間 7 a 側の電極 2 a 上で被測定ガス中の酸素が還元されて酸素イオンとなり、ポンピング作用により電極 2 b 側へ排出される。逆に、第 1 内部空間 7 a 側の電極 2 a が + 極となるように電圧を印加すると、被測定ガス存在空間側の電極 2 b の電極 2 a 上で被測定ガス中の酸素や水蒸気が還元されて酸素イオンとなり、ポンピング作用により電極 2 a 側へ導入される。この酸素ポンプ作用により、一対の電極 2 a、2 b 間に印加する電圧の大きさと向きを調整することで、内部空間 7 の酸素濃度を制御することができる。

## 【 0 0 3 7 】

一方、酸素モニタセル 3 の一対の電極 3 a、3 b に、基準ガス空間 8 側の電極 3 b が + 極となるように所定の電圧（例えば、0. 4 0 V）を印加すると、第 2 内部空間 7 b 側の電極 3 a 上で被測定ガス中の酸素が還元されて酸素イオンとなり、ポンピング作用により電極 3 b 側へ排出される。ここで、電極 3 a は、検出しようとする特定ガス成分である  $\text{NO}_x$  の分解に不活性な Pt - Au サーマレット電極であるため、電極 3 a、3 b 間に流れる酸素イオン電流は、多孔質保護層 1 2、ピンホール 1 1、第 1 内部空間 7 a を通過して、第 2 内部空間 7 b 内の電極 3 a に到達する酸素量に依存し、 $\text{NO}_x$  量には依存しない。従って、電極 3 a、3 b 間の電流値を電流計 1 0 1 で測定し、この電流値が所定の一定値（例えば、 $1 \mu\text{A}$ ）となるように、酸素ポンプセル 2 の一対の電極 2 a、2 b 間の印加電圧を制御すれば、内部空間 7、特に、第 2 内部空間 7 b の酸素濃度を一定に制御で

きる。

#### 【 0 0 3 8 】

そこで、センサセル 4 の一對の電極 4 a、4 b に、基準ガス空間 8 側の電極 4 b が + 極となるように所定の電圧（例えば、0.40 V）を印加する。電極 4 a は、検出しようとする特定ガス成分である  $\text{NO}_x$  の分解に活性な Pt-Rh サーマット電極であるため、第 2 内部空間 7 b 側の電極 4 a 上で被測定ガス中の酸素および  $\text{NO}_x$  が還元されて酸素イオンとなり、ポンピング作用により電極 4 b 側へ排出される。上述したように、本発明では、酸素モニタセル 3 の一對の電極 3 a、3 b 間の電流値が所定の一定値（例えば、 $1 \mu\text{A}$ ）となるように、酸素ポンプセル 2 を制御しているので、第 2 内部空間 7 b の酸素濃度は一定に制御されている。仮に、内部空間 7 内に酸素濃度分布が生じたとしても、酸素モニタセル 3 とセンサセル 4 は、被測定ガスの導入方向に対して同等位置に略対称に配置されているので、センサセル 4 近傍の酸素濃度と酸素モニタセル 3 近傍の酸素濃度は同等で、酸素モニタセル 3 の電極 3 a に到達する酸素量と、センサセル 4 の電極 4 a に到達する酸素量とが等しくなる。

#### 【 0 0 3 9 】

従って、酸素モニタセル 3 の電流値が所定の一定値（例えば、 $1 \mu\text{A}$ ）となるように、酸素ポンプセル 2 の印加電圧を制御した時、被測定ガス中に  $\text{NO}_x$  が存在しなければ、センサセル 4 の一對の電極 4 a、4 b 間の電流値も一定値（例えば、 $1 \mu\text{A}$ ）に制御される。一方、被測定ガス中に  $\text{NO}_x$  が存在すると、 $\text{NO}_x$  の分解により発生する酸素イオンが増加し、この分だけ電極 4 a、4 b 間の電流値が増加することになる。よって、センサセル 4 の電極 4 a、4 b 間の電流値を電流計 102 で測定することにより、被測定ガス中の酸素の影響を受けず、極めて正確に  $\text{NO}_x$  濃度を検出可能になる。

#### 【 0 0 4 0 】

図 3 は、上記構成のガスセンサ素子 1 による  $\text{NO}$  濃度の検出特性を示すものである。被測定ガス中の酸素濃度を 1 %、10 %、20 % と変化させても、 $\text{NO}$  濃度とセンサセル電流値の関係はほぼ同じであり、本発明のガスセンサ素子 1 を用いることで、被測定ガス中の酸素濃度の増減による誤差をなくし、検出精度を大

きく向上できることがわかる。

【 0 0 4 1 】

図 4 は本発明の第 2 の実施の形態であり、図 4 ( a ) に示す基本構成は上記第 1 の実施の形態と同様である。本発明の上記効果を得るために、酸素モニタセル 3 の電極 3 a と、センサセル 4 の電極 4 a は、概ね対称に配置されていればよく、その形状は、上記第 1 の実施の形態では、図 2 のように矩形形状としてあるが、その他の形状としてももちろんよい。本実施の形態は、これら電極 3 a 、電極 4 a の形状の他の例を示すもので、例えば、図 4 ( b ) のような波形や、図 4 ( c ) のような櫛形、または図 4 ( d ) のように対向辺のみ波形とした形状等、種々の形状とすることができる。また、図 4 ( e ) のように、完全な対称形状とする必要もなく、いずれも同様の効果が得られる。

【 0 0 4 2 】

図 5 は本発明の第 3 の実施の形態であり、本実施の形態では、酸素モニタセル 3 の電極 3 a とセンサセル 4 の電極 4 a を、図 1 ( b ) の上記第 1 の実施の形態のように幅方向に並列させる代わりに、図 5 ( b ) のように上下に対向させて配置する。具体的には、第 2 内部空間 7 b の底面を構成する固体電解質体 6 の上面にセンサセル 4 の電極 4 a を、第 2 内部空間 7 b の頂面を構成する固体電解質体 5 の下面に酸素モニタセル 3 の電極 3 a を配設している。固体電解質体 5 の上方には多孔質保護膜 1 2 の形成位置を除いて、スペーサ 1 7 、 1 0 が積層され、スペーサ 1 7 に設けた抜き穴よりなる基準ガス空間 8 ' に、酸素モニタセル 3 の電極 3 b が面する構成となっている。この場合も、第 2 内部空間 7 b 内において、被測定ガスの導入方向に対して同等位置に略対称に配置している点は同じであり、同様の効果が得られる。また、電極面積を大きくしたい場合に有利である。

【 0 0 4 3 】

図 6 、 7 は本発明の第 4 の実施の形態であり、本実施の形態では、第 2 内部空間 7 b 内をさらに隔壁 1 8 d で区画して、その一方の空間 7 c に酸素モニタセル 3 の電極 3 a を、他方の空間 7 d にセンサセル 4 の電極 4 a を配置している。図 6 ( a ) に示す基本構成は上記第 1 の実施の形態と同様である。図 7 のように、隔壁 1 8 d は、絞り部 1 8 c の延長線上に位置し、絞り部 1 8 c と隔壁 1 8 d は

適当な間隔を有していて、隔壁 1 8 d で区画された空間 7 c、7 d のそれぞれに均等に被測定ガスが導入されるようにしている。このようにすると、電極 3 a に含まれる A u が飛散して電極 4 a に付着し、電極 4 a の N O x 分解活性が低下することや、酸素モニタセル 3 とセンサセル 4 の干渉を防ぐことができ、より検出精度が向上する。

## 【 0 0 4 4 】

図 8 は本発明の第 5 の実施の形態である。上記各実施の形態では第 2 内部空間 7 b の酸素濃度を酸素モニタセル 3 に流れる電流値により検出したが、酸素モニタセル 3 に発生する起電力により検出することも可能である。本実施の形態の基本構成は上記第 1 の実施の形態と同様であり、電流計 1 0 1 に代えて、酸素モニタセル 3 に発生する起電力を測定する電圧計を設けた点のみ異なっている。この場合の作動を図 8 に基づいて説明する。

## 【 0 0 4 5 】

上記構成において、酸素モニタセル 3 の電極 3 a は第 2 内部空間 7 b に面し、電極 3 b は大気が導入される基準ガス空間 8 に面している。これら電極 3 a、3 b 間には、両電極の接する第 2 内部空間 7 b と基準ガス空間 8 の酸素濃度の違いにより、ネルンストの式に基づいた起電力が発生する。基準ガス空間 8 の酸素濃度は一定であるので、電極 3 a、3 b 間に発生する起電力は、第 2 内部空間 7 b の酸素濃度を反映することになる。従って、電極 3 a、3 b 間に発生する起電力を電圧計 1 0 3 で測定し、その測定値が所定の一定値（例えば、0.4 V）となるように、酸素ポンプセル 2 の電極 2 a、2 b 間の印加電圧を制御すれば、第 2 内部空間 7 b 内の酸素濃度を一定に制御できる。その他の作動は上記実施の形態と同様であり、酸素モニタセル 3 とセンサセル 4 を第 2 内部空間 7 b 内に略対称に配置したことにより、酸素濃度の影響を受けずに精度よい検出が可能である。

## 【 0 0 4 6 】

図 9、1 0 は本発明の第 6 の実施の形態を示す。上述の各実施の形態の構成では、酸素モニタセル 3 で検出した酸素濃度が一定になるように酸素ポンプセル 2 を制御したが、酸素ポンプセル 2 を流れる電流が限界電流となるように制御することも可能である。本実施の形態の基本構成および酸素モニタセル 3 とセンサセ



ル 4 を第 2 内部空間において、被測定ガスの導入方向に対して略対称となるように配置した点は上記第 1 の実施の形態と同様である。

#### 【 0 0 4 7 】

図 1 0 は酸素ポンプセル 2 の電圧－電流特性を示す図で、横軸は酸素ポンプセル印加電圧  $V_p$ 、縦軸は酸素ポンプセル電流  $I_p$  である。図のように、酸素ポンプセル 2 は、酸素濃度に応じた限界電流特性を示し、限界電流検出域（ $V_p$  軸に平行な直線部分）は酸素濃度が高いほど正電圧側にシフトする。従って、上記限界電流域を利用した酸素ポンプセル 2 の制御方法として、酸素濃度に応じて酸素ポンプセル 2 への印加電圧  $V_o$  を印加することにより第 1 内部空間 7 a 内の酸素濃度を所定の低濃度に制御できる。

#### 【 0 0 4 8 】

ただし、この方法で内部空間 7 内の酸素濃度を制御すると、上記各実施の形態のような酸素モニタセル 3 の検出値に基づいた制御に比べて、第 2 内部空間 7 b 内の酸素濃度が変動しやすく、従って、センサセル 4 の電極 4 a、4 b 間に流れる電流をそのままセンサ信号とすると、 $NO_x$  の検出精度が悪化する問題がある。一方、上述したように、酸素モニタセル 3 とセンサセル 4 を第 2 内部空間 7 b において、被測定ガスの導入方向に対して同等位置に略対称となるように配置すると、酸素モニタセル 3 の電極 3 a 近傍の酸素濃度と、センサセル 4 の電極 4 a 近傍の酸素濃度はほぼ等しくなる。そこで、本実施の形態では、電流差検出回路 9 を設けて、酸素モニタセル 3 の電極 3 a、3 b 間に流れる電流とセンサセル 4 の電極 4 a、4 b 間に流れる電流との差をセンサ信号とする。

#### 【 0 0 4 9 】

図 1 1 は、本実施の形態のガスセンサ素子 1 による検出特性を示す図である。図のように、上記構成により、第 2 内部空間 7 b 内の酸素濃度の変動の影響を受けずに、被測定ガス中の酸素濃度に依存しないセンサ出力を得ることができ、精度よく  $NO_x$  濃度を検出できることがわかる。

#### 【 0 0 5 0 】

また、図 1 2 に示す本発明の第 7 の実施の形態のように、上記第 6 の実施の形態の構成に加えて、第 2 内部空間 7 b 内に、第 2 の酸素モニタセル 3 1 を設置す

ることできる。そして、この第 2 の酸素モニタセル 3 1 で検出した酸素濃度が一定になるように酸素ポンプセル 2 の電極 2 a、2 b 間の印加電圧を制御した上で、電流差検出回路 9 により酸素モニタセル 3 の電極 3 a、3 b 間に流れる電流とセンサセル 4 の電極 4 a、4 b 間に流れる電流との差をセンサ信号とすることで、酸素濃度の制御性を高め、検出精度を向上させることができる。

## 【 0 0 5 1 】

また、図 1 3 に示す本発明の第 8 の実施の形態のように、酸素ポンプセル 2 を構成する固体電解質体 5 をヒータ 1 6 に近い側に配置し、センサセル 4 と酸素モニタセル 3 を構成する固体電解質体 6 を被測定ガス存在空間に近い側に配置した構成とすることもできる。この時、酸素ポンプセル 2 の電極 2 a は、固体電解質体 5、6 間に配したスペーサ 1 8 内に形成される第 1 内部空間 7 a に、電極 2 b は固体電解質体 5 とヒータ 1 6 の間に配したスペーサ 1 9 内に形成される基準ガス空間 8 a に面して設けられる。また、センサセル 4 の電極 4 a と酸素モニタセル 3 の電極 3 a は、スペーサ 1 8 内に形成される第 2 内部空間 7 b に、センサセル 4 の電極 4 b と酸素モニタセル 3 の電極 3 b は、固体電解質体 6 の上方に配したスペーサ 1 7、1 0 にて形成される基準ガス空間 8 b に面して設けられる。

## 【 0 0 5 2 】

このような構成とすることで、ヒータ 1 6 からリークする電流を小さくでき、被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を高精度に検出することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

(a) は第 1 の実施の形態におけるガスセンサ素子の先端部の模式的断面図、(b) は (a) の A-A 線断面図である。

## 【図 2】

図 1 (a) の分解展開図である。

## 【図 3】

第 1 の実施の形態における  $\text{NO}_x$  検出特性を示す図である。

## 【図 4】

(a) は、第 2 の実施の形態におけるガスセンサ素子の先端部の模式的断面図



、(b)～(d)は、(a)のB-B線断面図で電極形状の例を示す図である。

【図 5】

(a)は第3の実施の形態におけるガスセンサ素子の先端部の模式的断面図、  
(b)は(a)のA-A線断面図である。

【図 6】

(a)は第4の実施の形態におけるガスセンサ素子の先端部の模式的断面図、  
(b)は(a)のA-A線断面図である。

【図 7】

図6(a)の分解展開図である。

【図 8】

(a)は第5の実施の形態におけるガスセンサ素子の先端部の模式的断面図、  
(b)は(a)のA-A線断面図である。

【図 9】

(a)は第6の実施の形態におけるガスセンサ素子の先端部の模式的断面図、  
(b)は(a)のA-A線断面図である。

【図 10】

酸素ポンプセルの電圧－電流特性を示す図である。

【図 11】

第6の実施の形態におけるNO<sub>x</sub>検出特性を示す図である。

【図 12】

(a)は第7の実施の形態におけるガスセンサ素子の先端部の模式的断面図、  
(b)は(a)のA-A線断面図である。

【図 13】

(a)は第8の実施の形態におけるガスセンサ素子の先端部の模式的断面図、  
(b)は(a)のA-A線断面図である。

【図 14】

従来のガスセンサ素子の先端部の模式的断面図である。

【図 15】

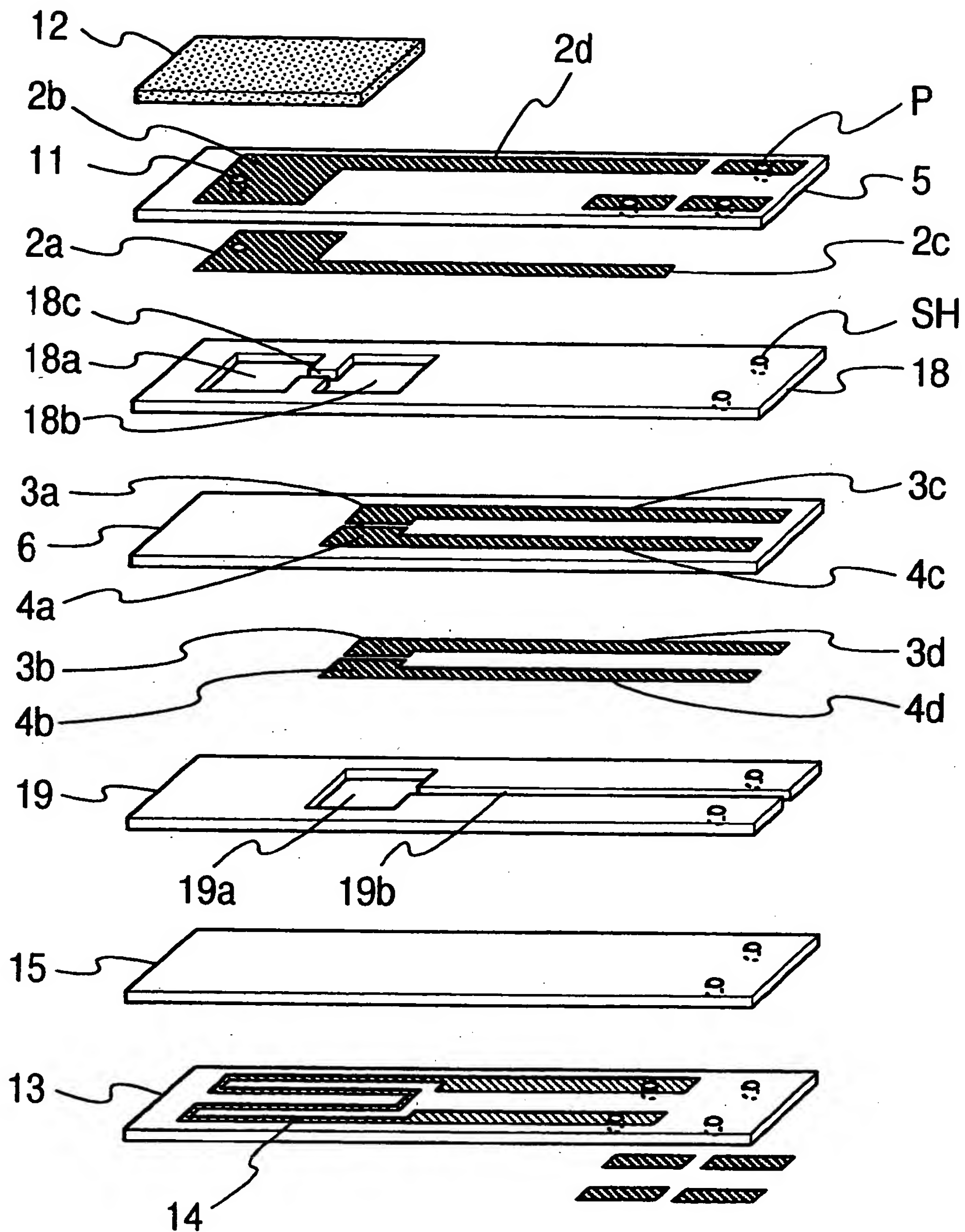
従来のガスセンサ素子におけるNO<sub>x</sub>検出特性を示す図である。

【符号の説明】

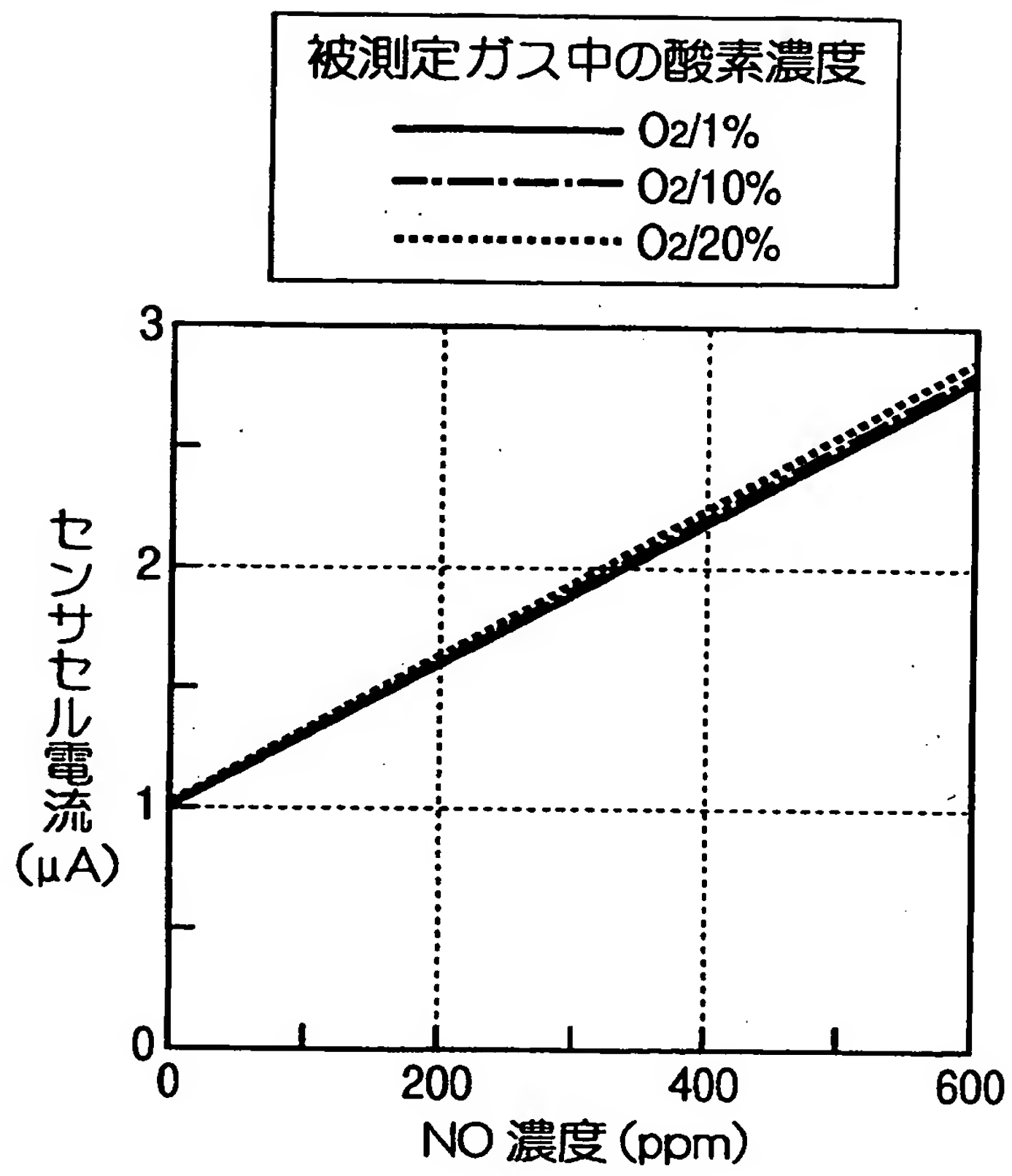
- 1    ガスセンサ素子
- 1 1    ピンホール
- 1 8 c    絞り部（拡散抵抗手段）
- 2    酸素ポンプセル
- 2 a、2 b    一对の電極
- 3    酸素モニタセル
- 3 a、3 b    一对の電極
- 4    センサセル
- 4 a、4 b    一对の電極
- 5、6    固体電解質体
- 7    内部空間
- 7 a    第1内部空間
- 7 b    第2内部空間
- 8    基準ガス空間



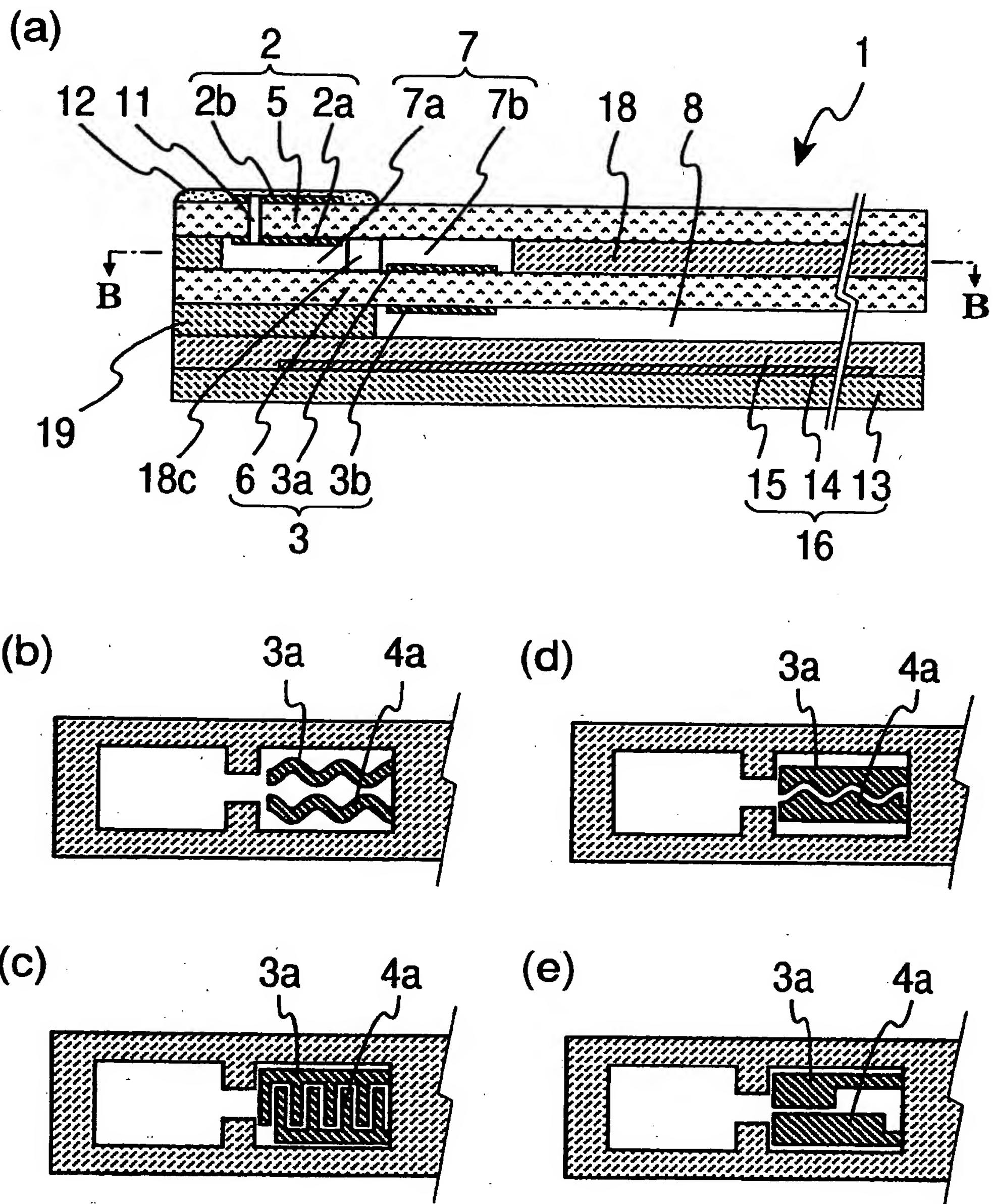
【図 2】



【図 3】

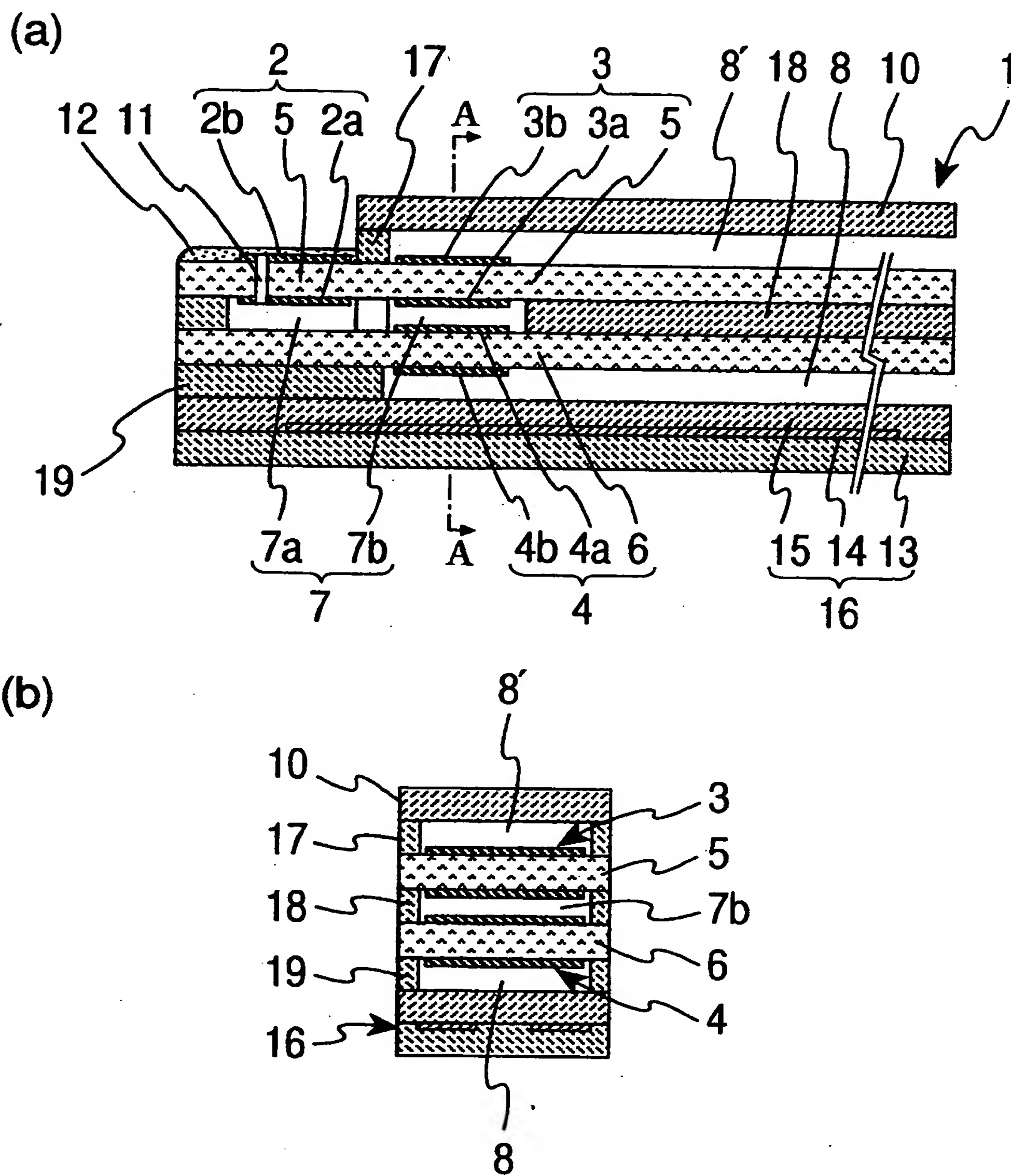


【図 4】

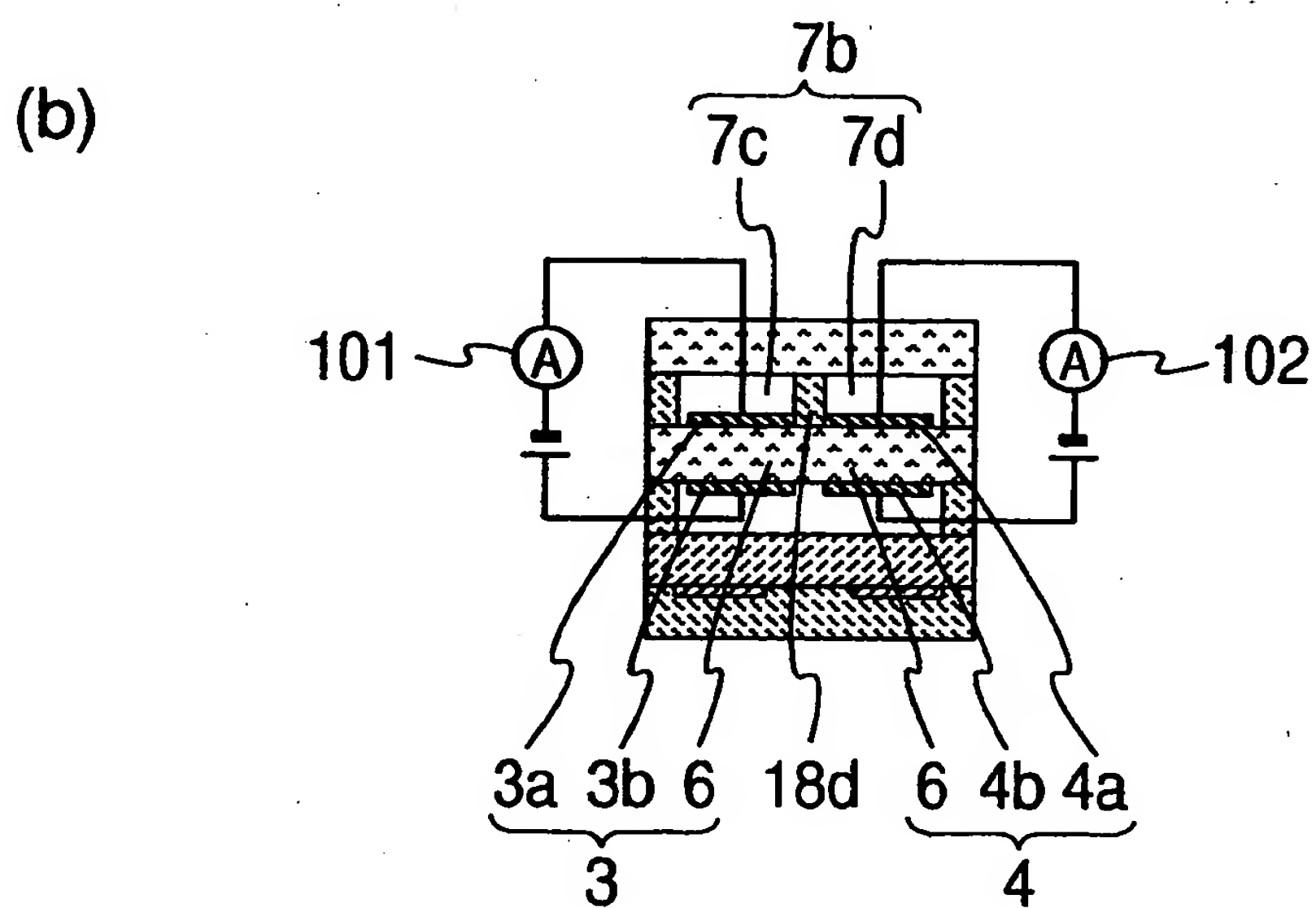
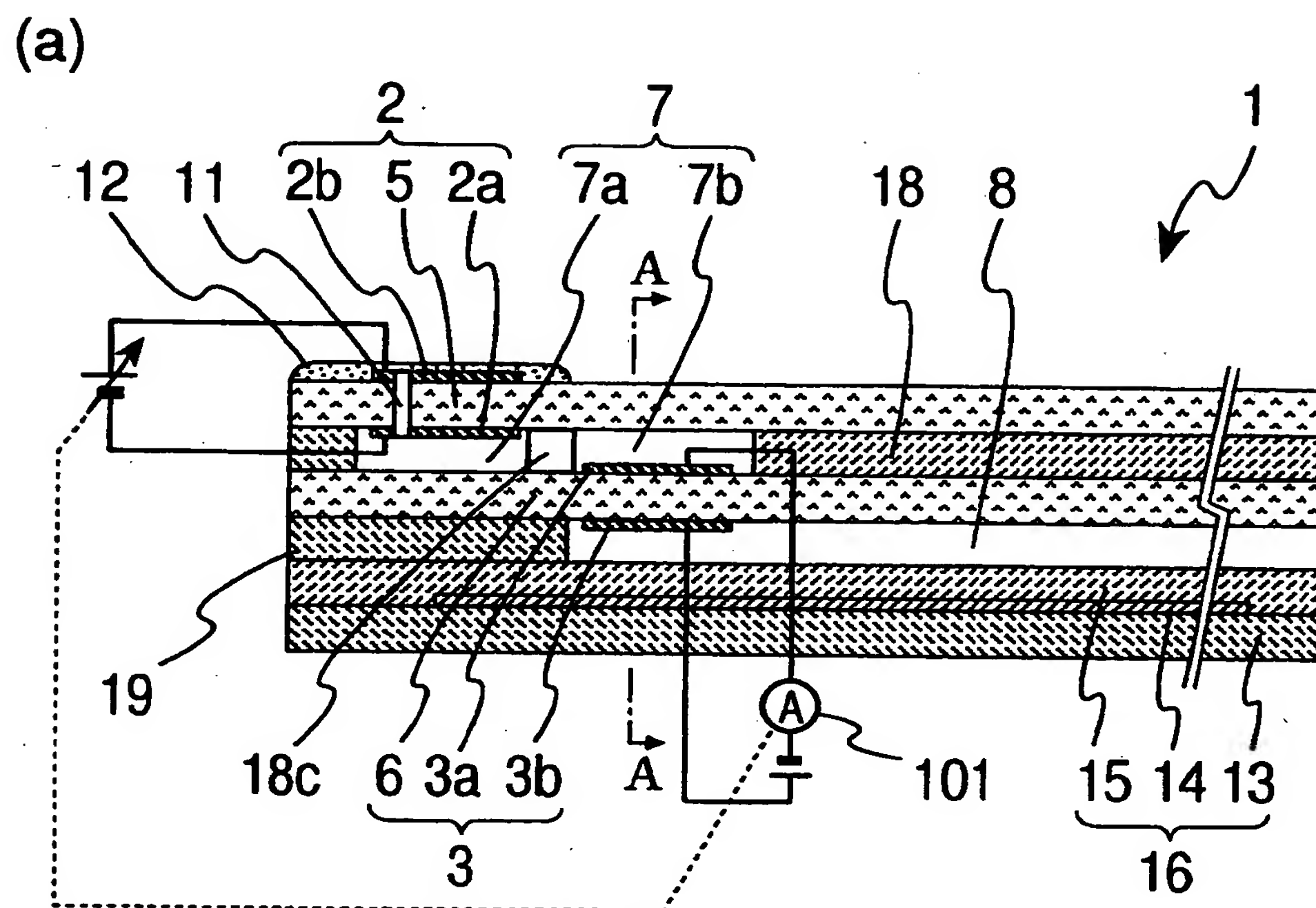




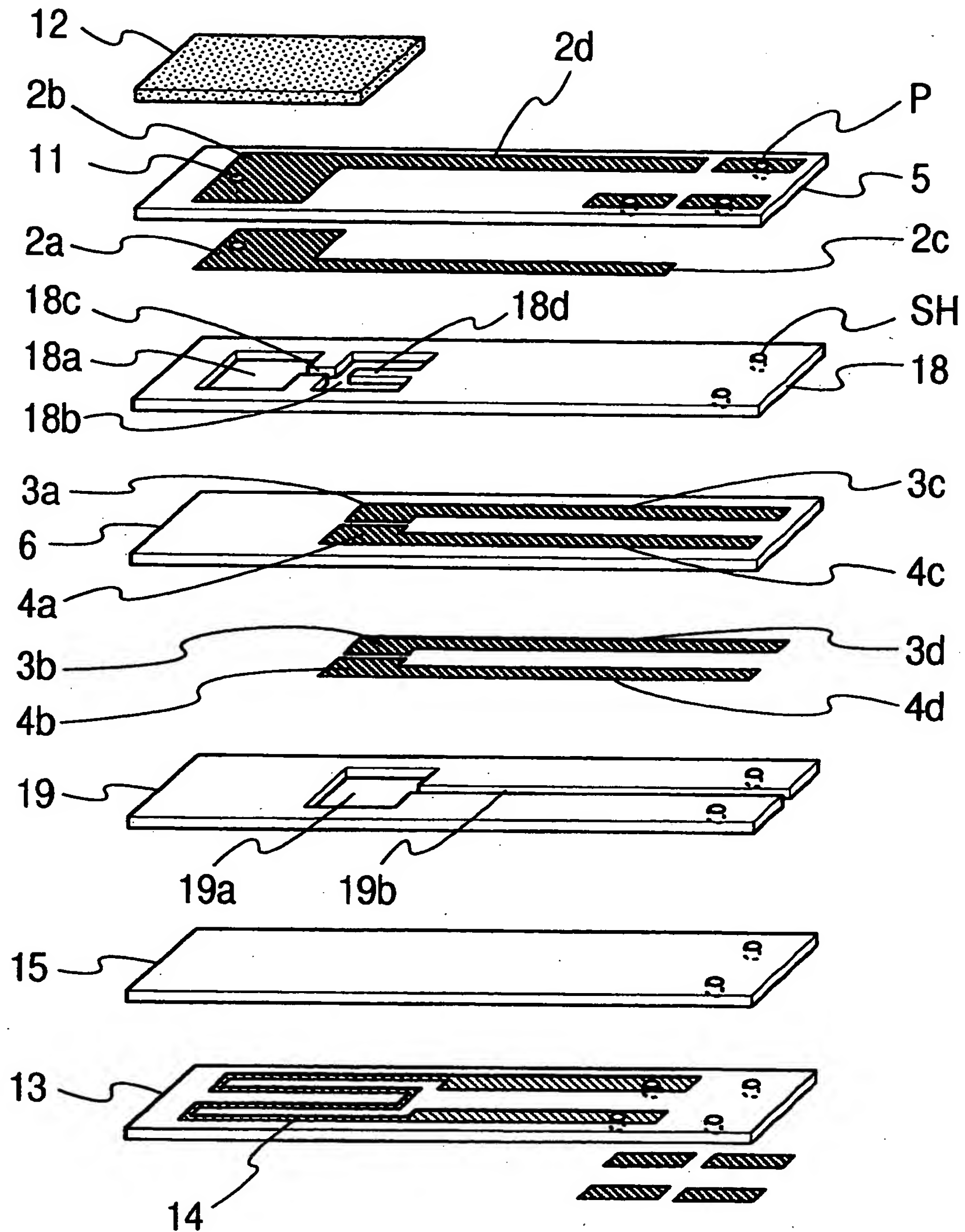
【図 5】



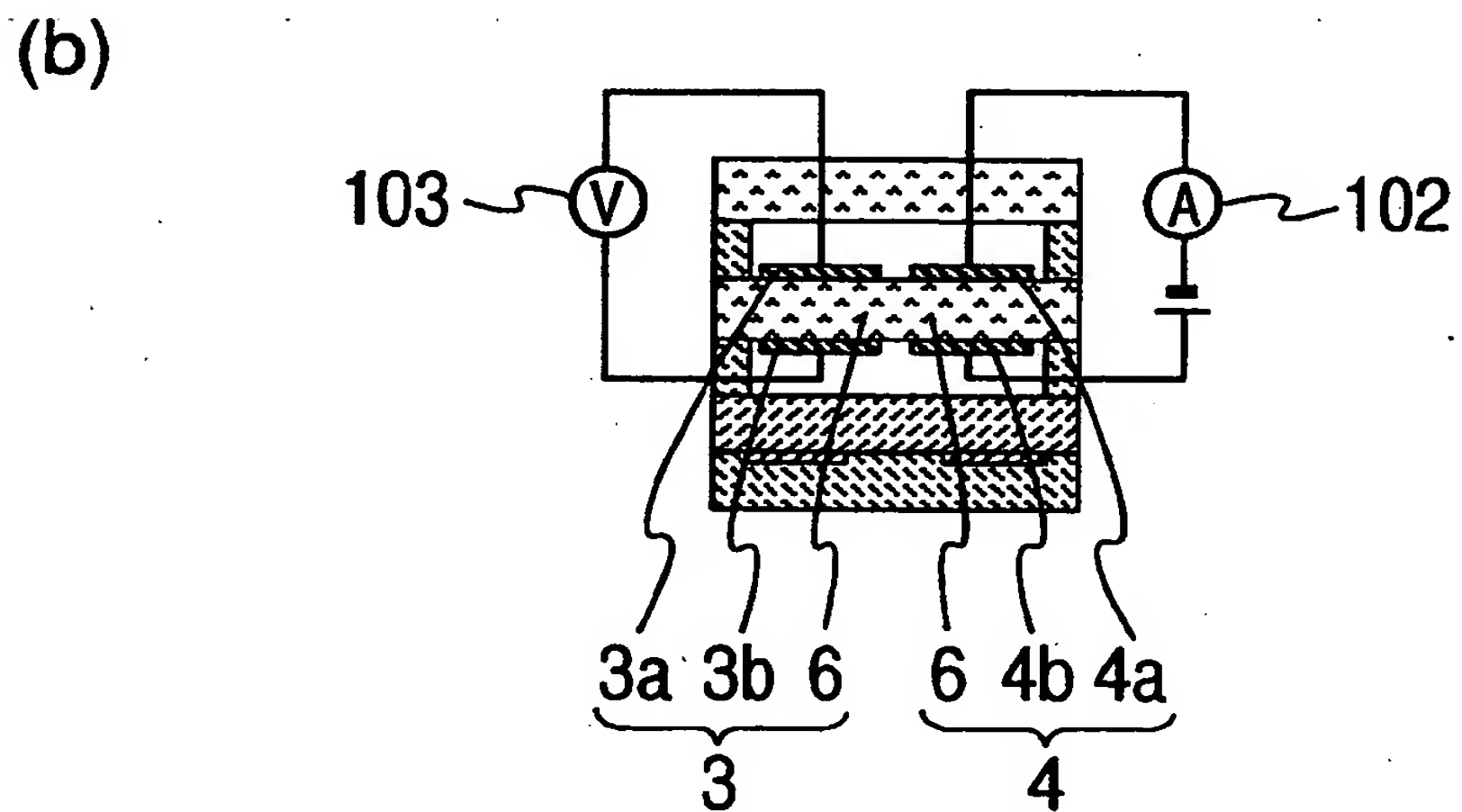
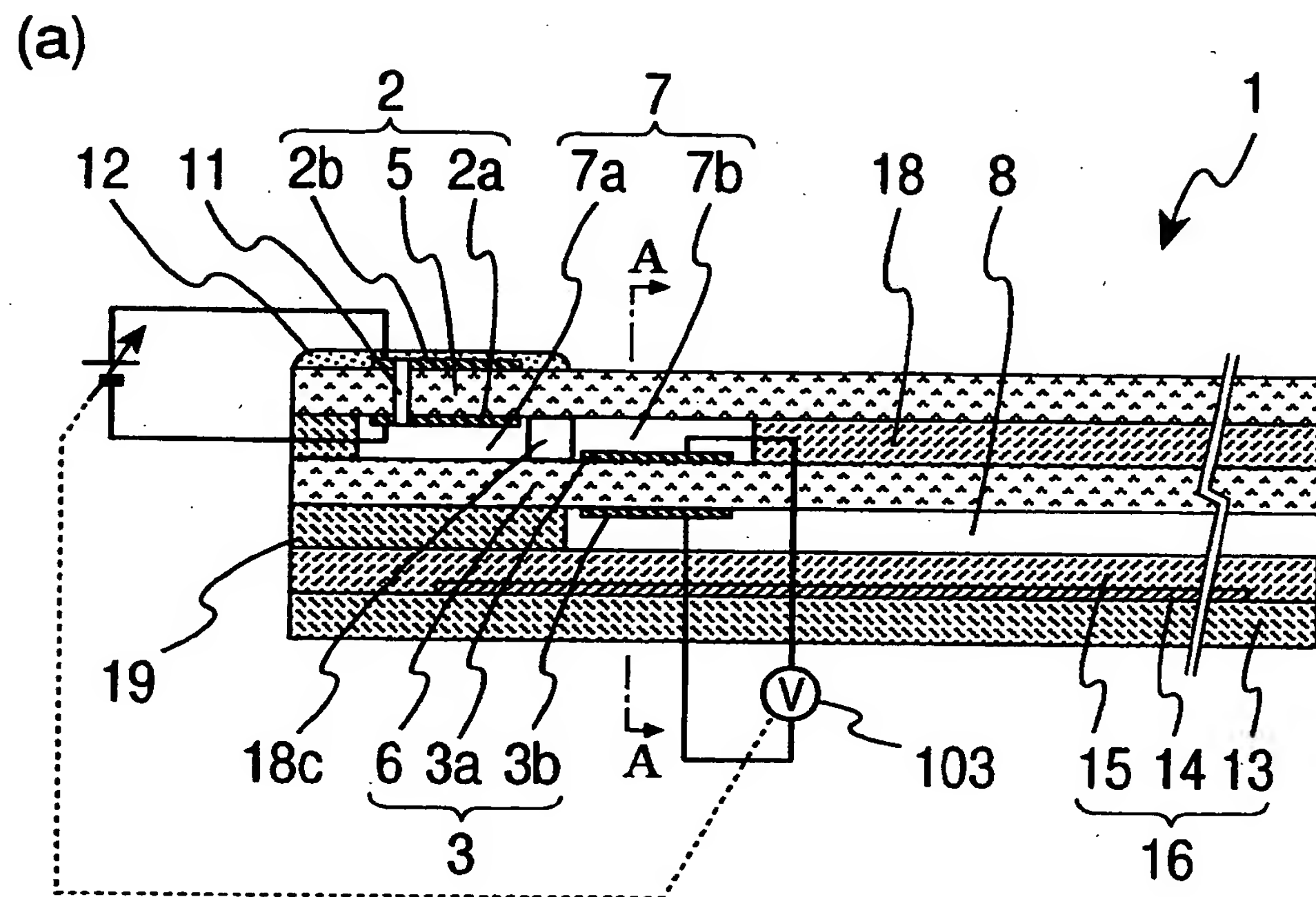
【図 6】



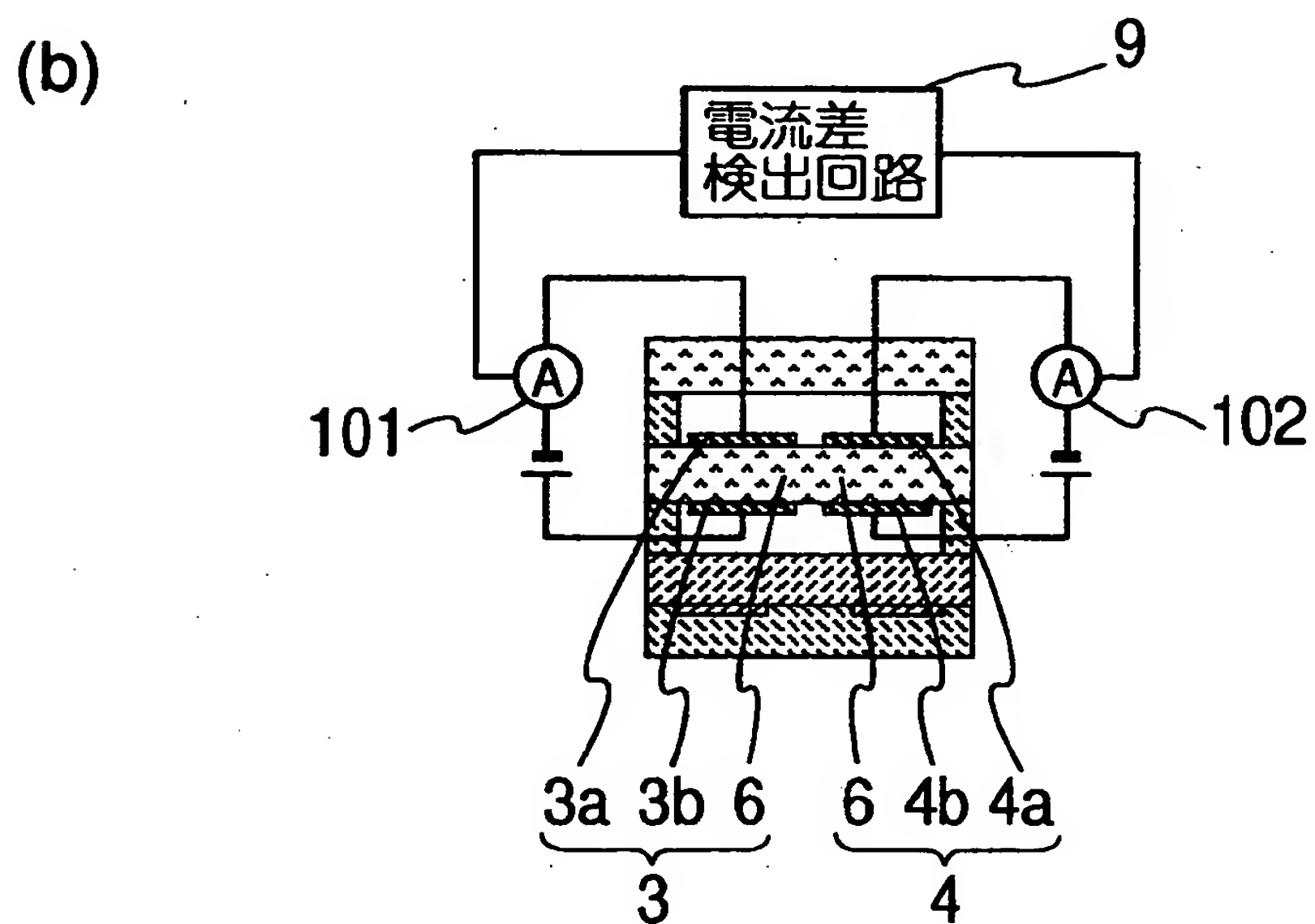
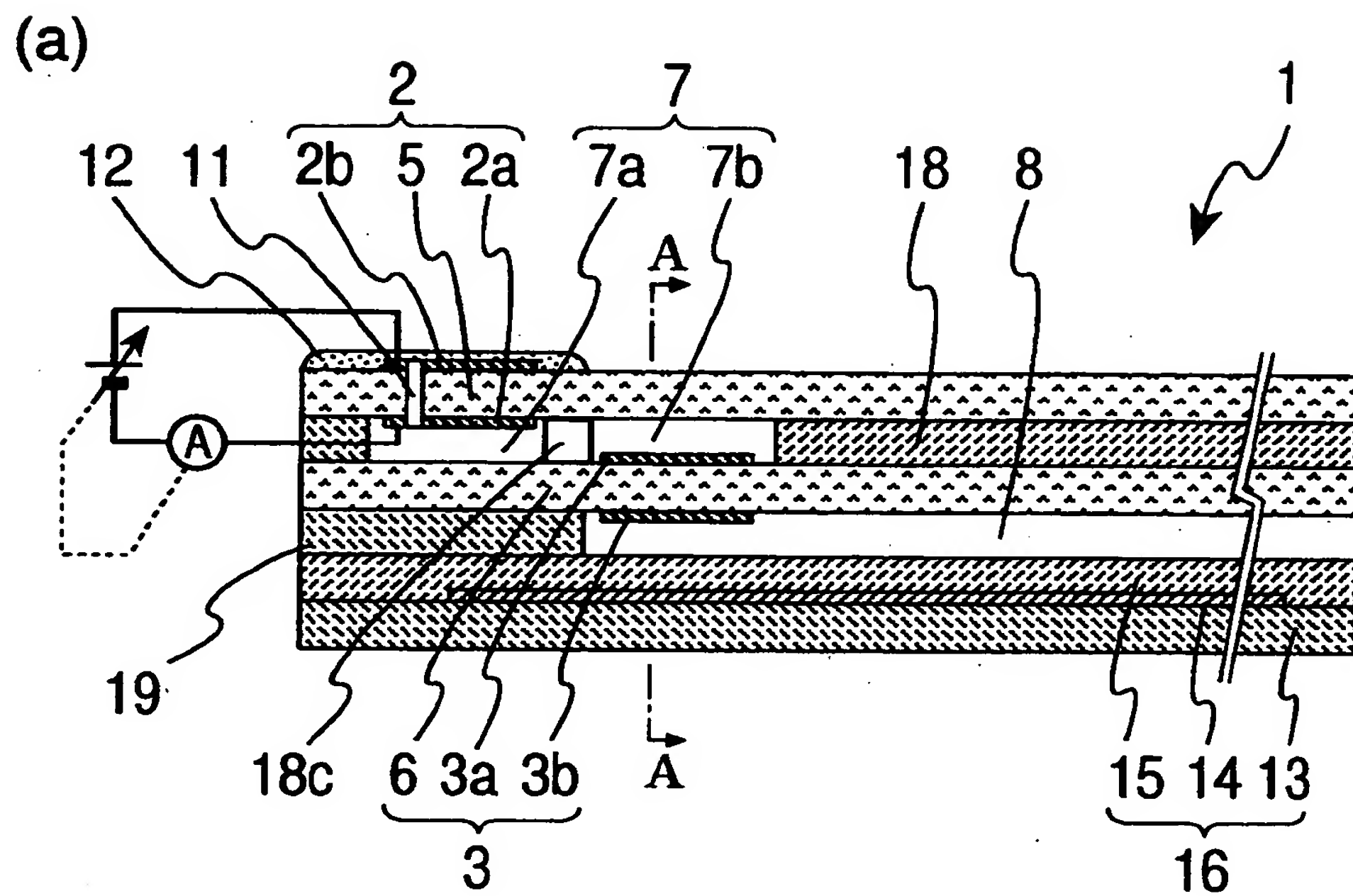
【図 7】



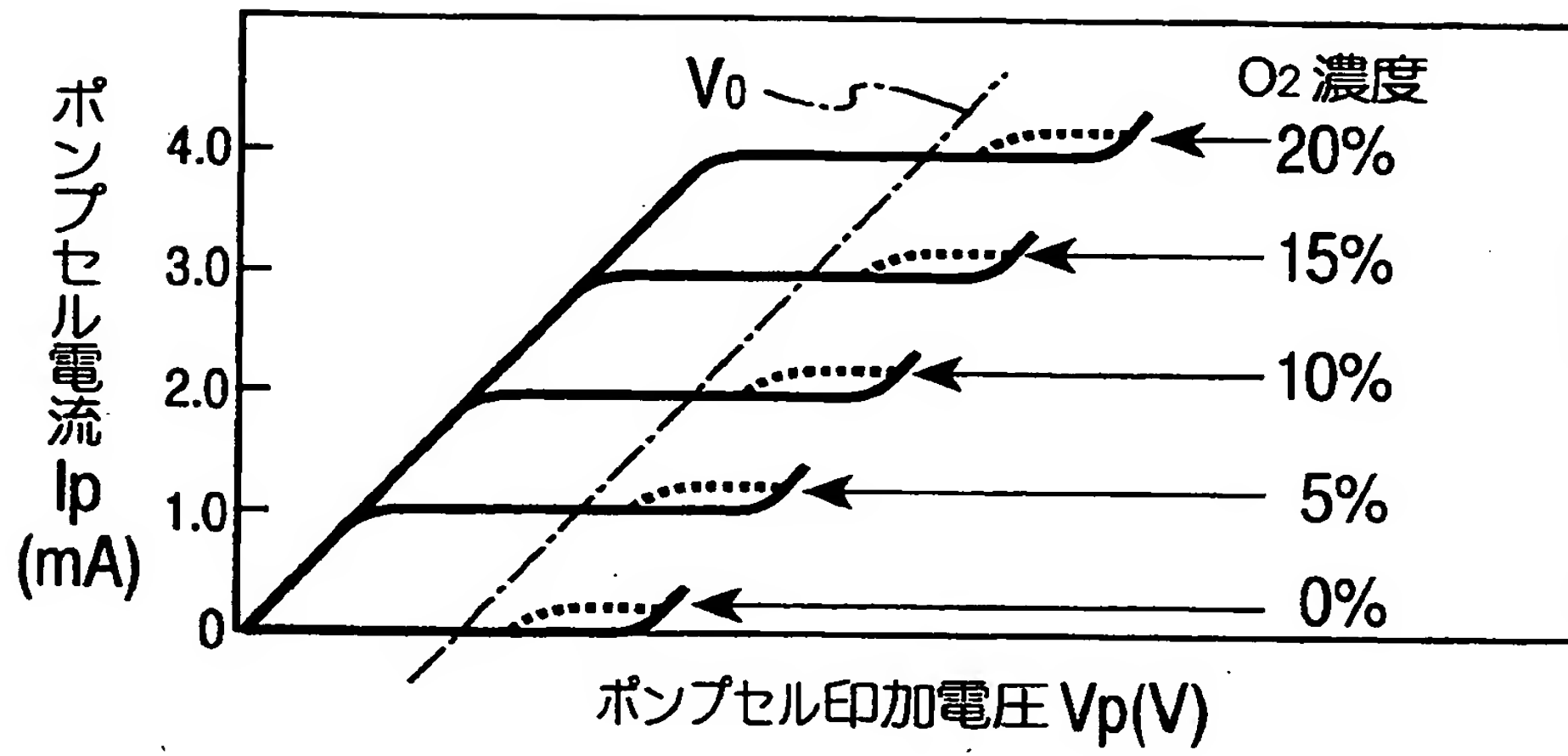
【図 8】



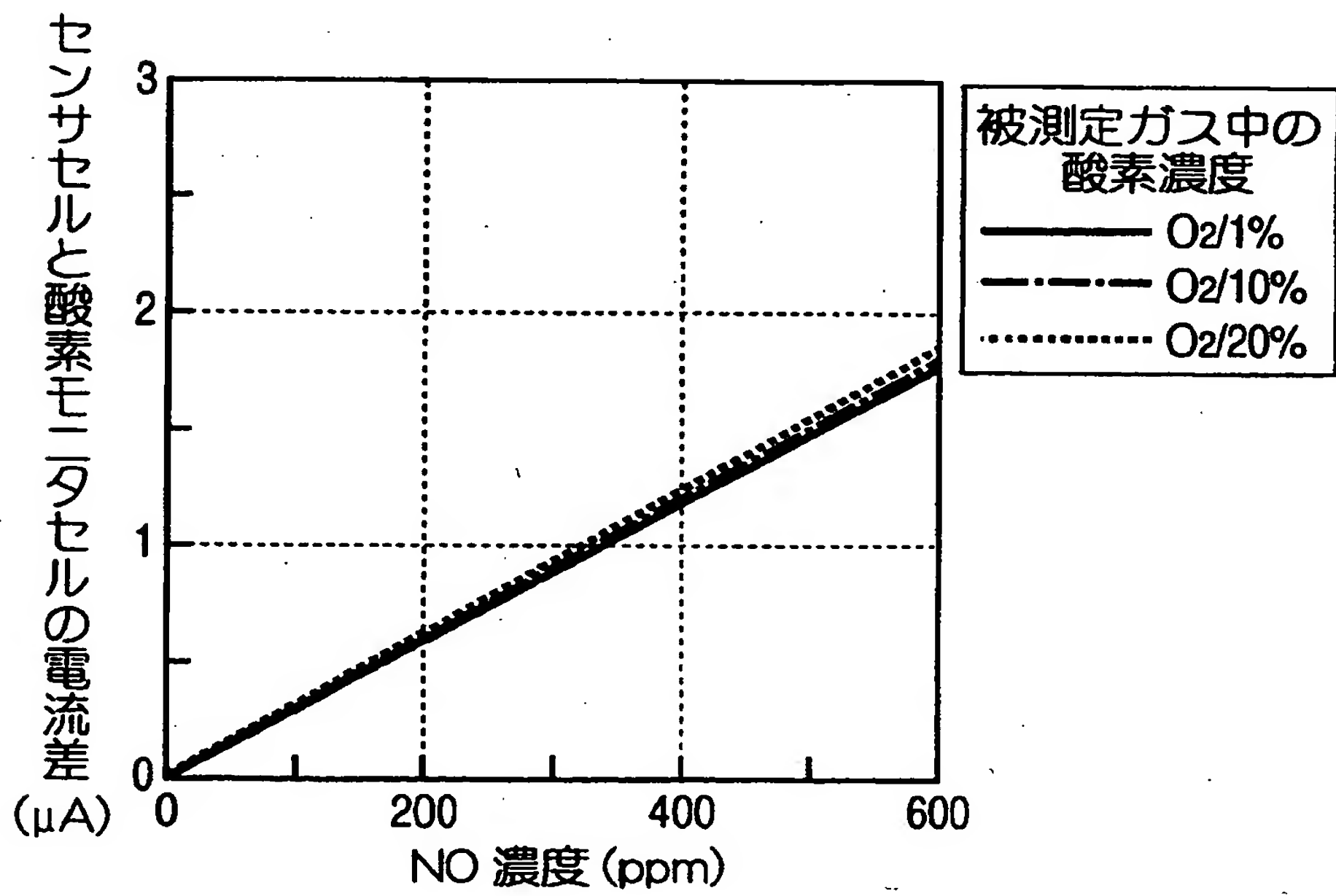
【図 9】



【図 1 0】

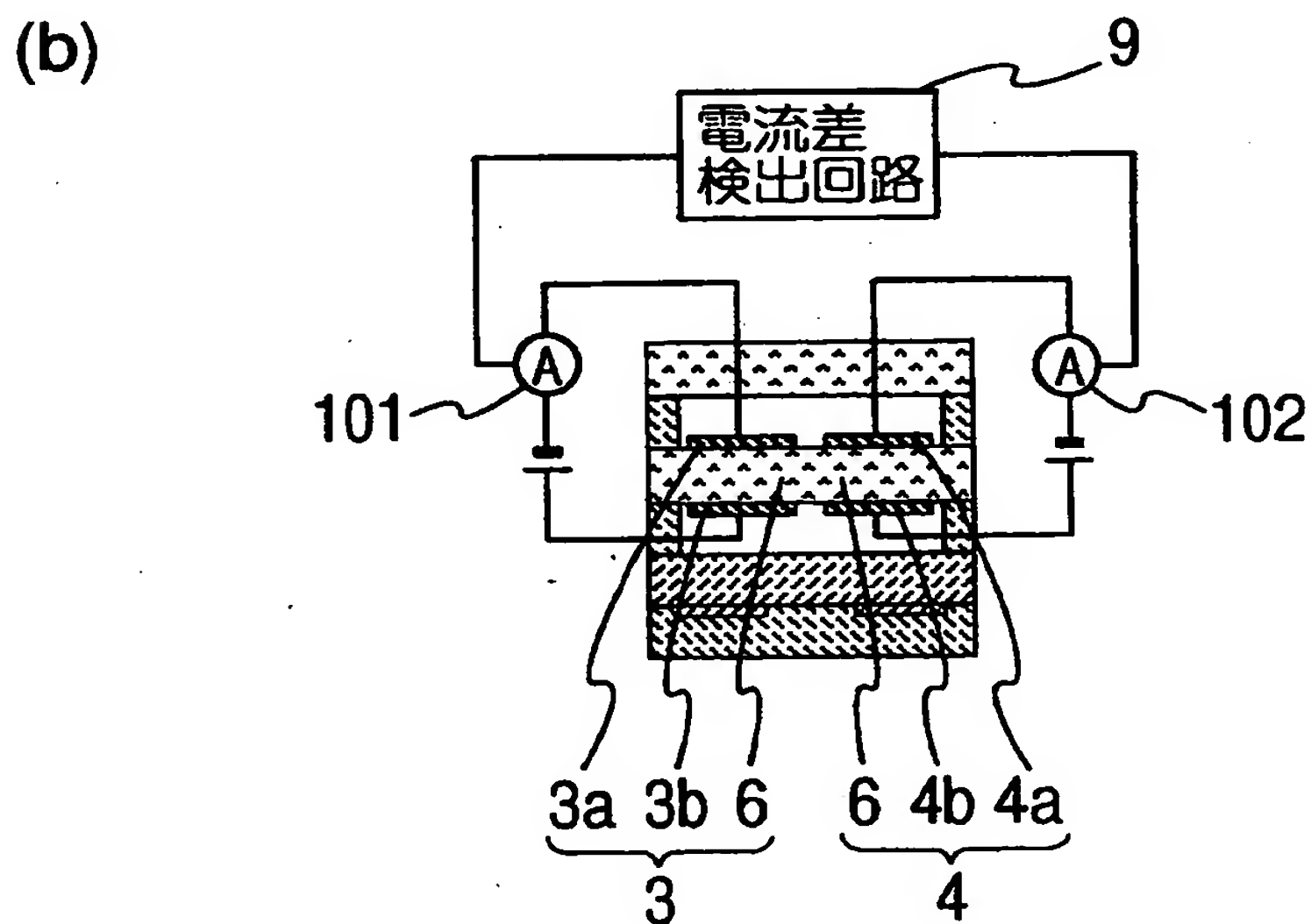
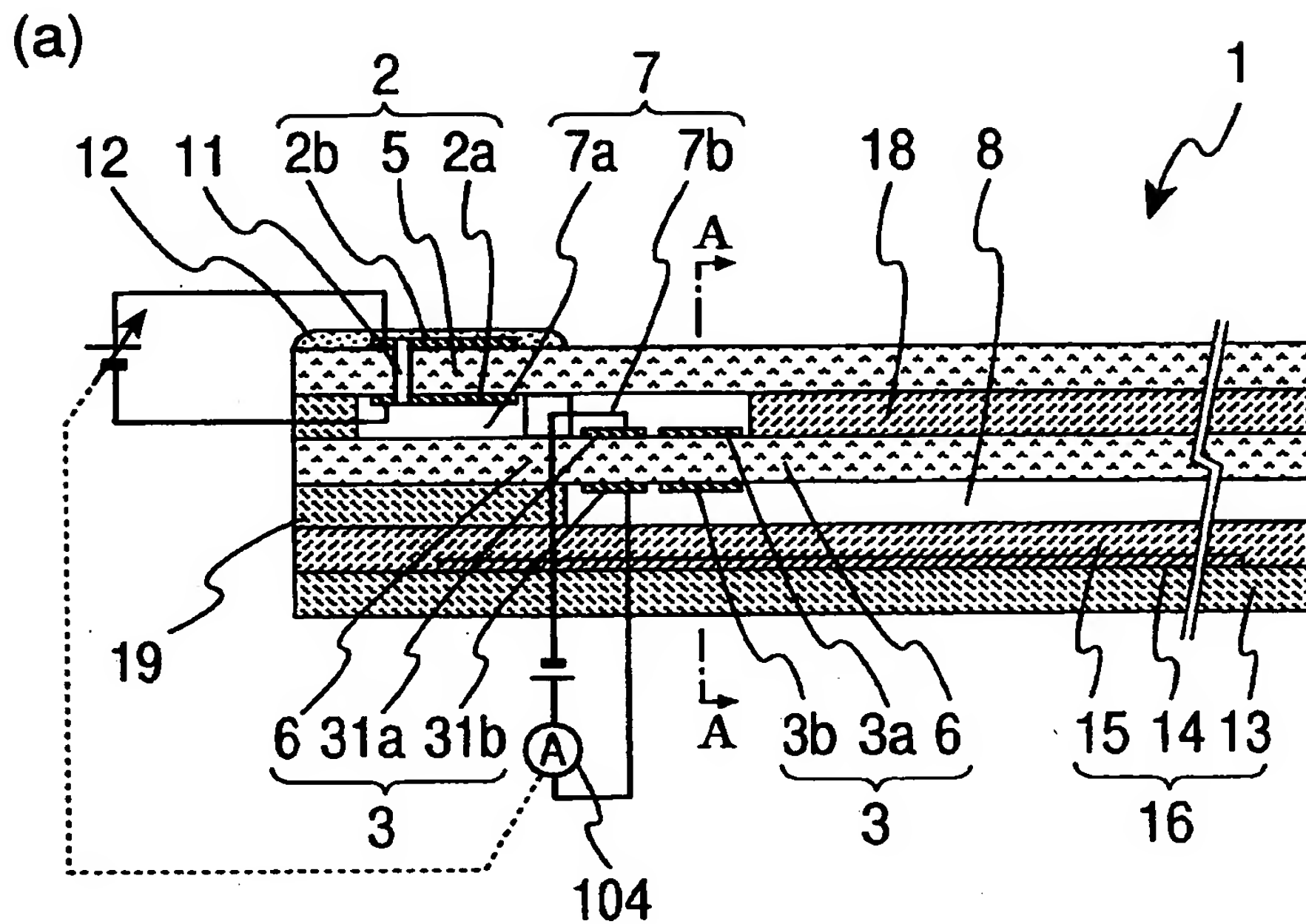


【図 1 1】

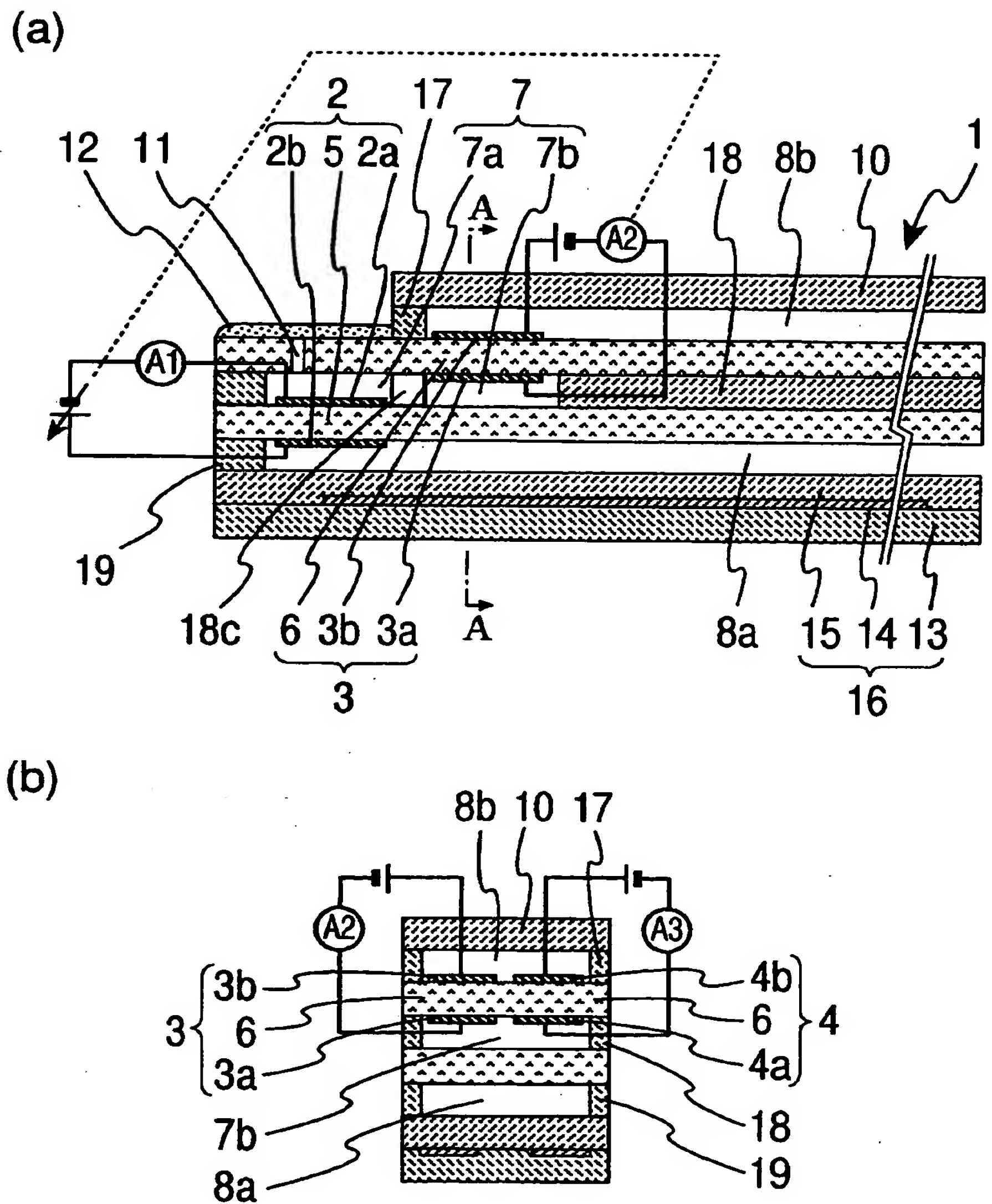




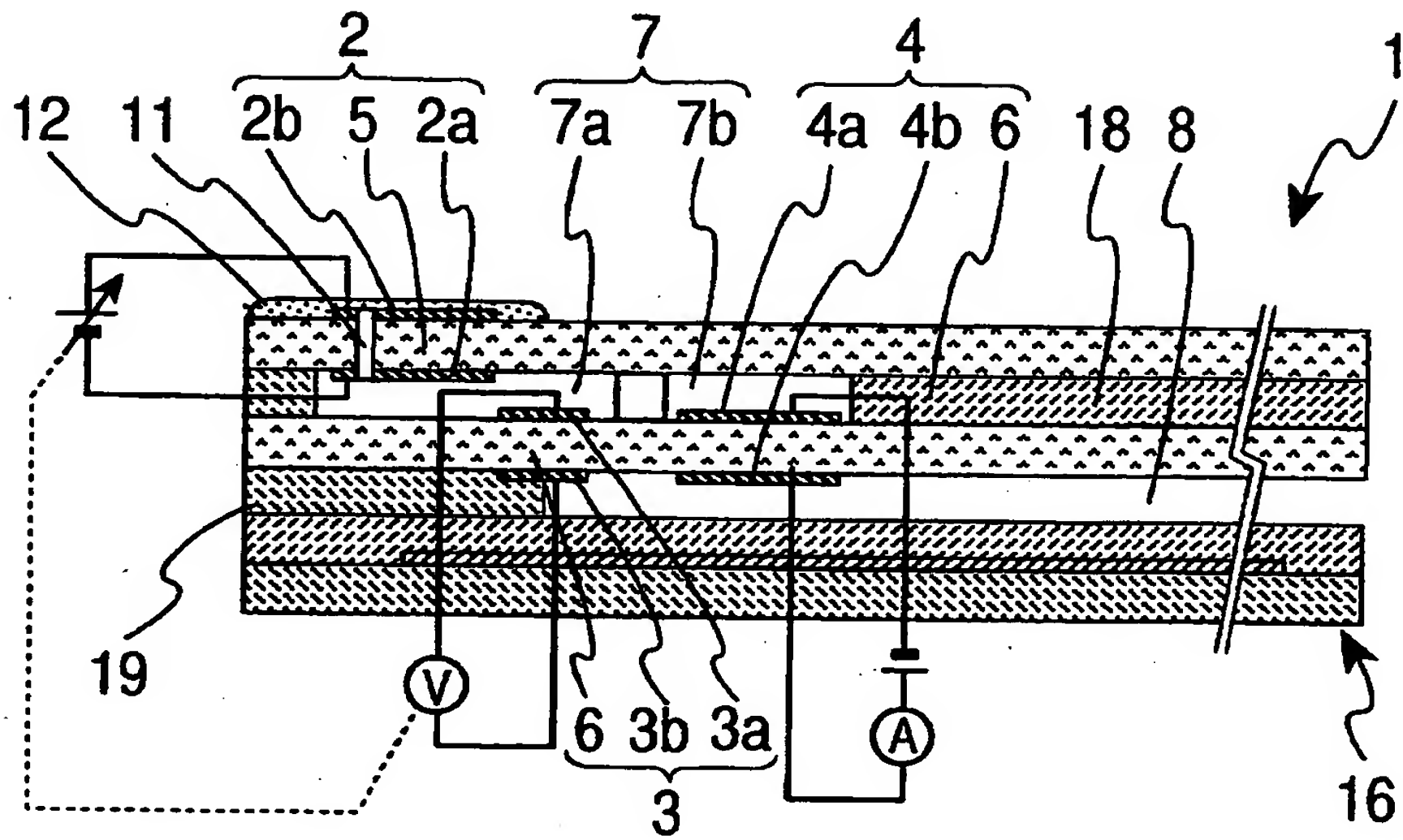
【図 1 2】



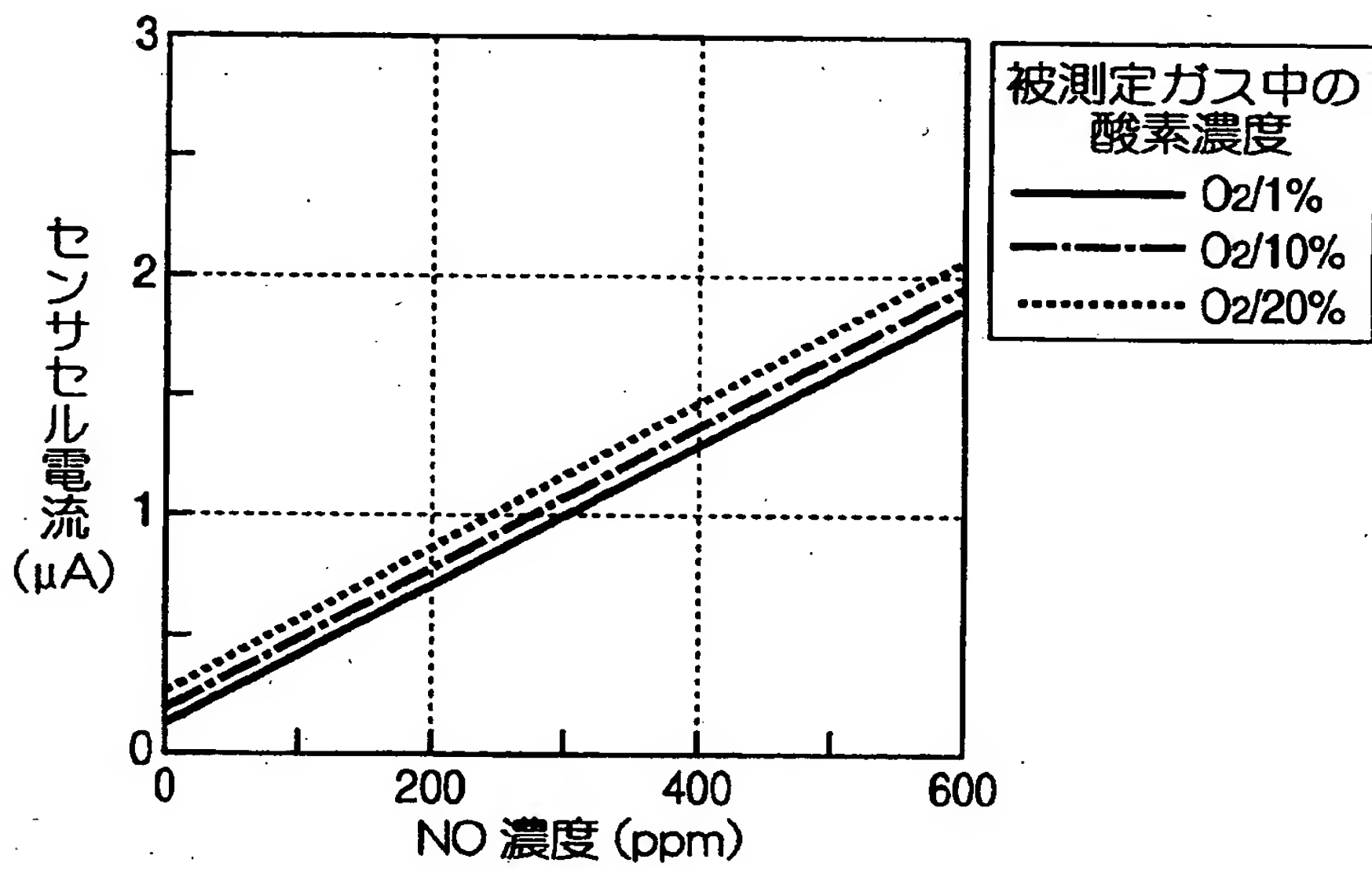
【図 13】



【図 14】



【図 15】



【書類名】            要約書

【要約】

【課題】    被測定ガス中の酸素濃度の影響を受けずに、正確なNO<sub>x</sub>濃度検出が可能なガスセンサ素子を得る。

【解決手段】    電極2 aが第1の内部空間に電極2 bが被測定ガス存在空間に面する酸素ポンプセル2の印加電圧を、電極3 aが第2の内部空間に電極3 bが基準ガス空間に面する酸素モニタセル3の電流値が一定になるように制御する。特定ガスに対して感度を有する電極4 aが第2の内部空間に電極4 bが基準ガス空間に面するセンサセル4を、内部空間におけるガス流れに対して酸素モニタセル3と同等位置に略対称になるように配置すると、センサセル4近傍の酸素濃度が、酸素モニタセル3近傍の酸素濃度と等しくなり、検出精度が向上する。

【選択図】            図1

出願人履歴情報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
氏 名 株式会社デンソー